

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2005/001438

26. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 2 7 日

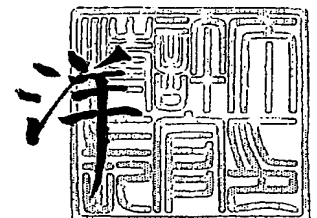
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 1 8 3 5 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 8 3 5 7]

出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社

2 0 0 5 年 3 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 7 6 2 4

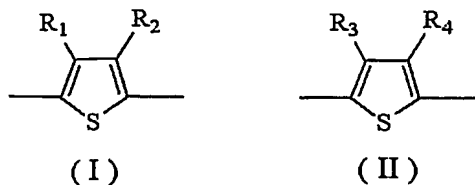
【書類名】 特許願
【整理番号】 259753
【提出日】 平成16年 1月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 21/02
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社内
 【氏名】 中村 真一
【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
 【代表者】 御手洗 富士夫
【代理人】
 【識別番号】 100090538
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社内
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 恵三
 【電話番号】 03-3758-2111
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096965
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社内
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内尾 裕一
 【電話番号】 03-3758-2111
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011224
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9908388

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくとも下記構造式 (I)、(II) を有する π 共役化合物であって、構造式 (I) 及び (II) 表わされる環をそれぞれ 2 個以上有し、構造式 (I) で表わされる 2 つの環に挟まれる環の数および構造式 (II) で表わされる 2 つの環に挟まれる環の数がそれぞれ奇数である π 共役化合物。

【化 1】

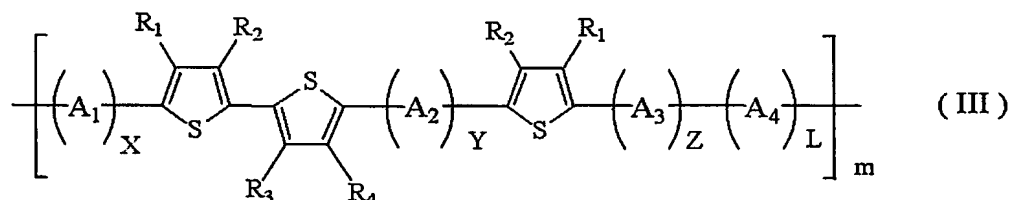


(式中、 R_1 及び R_2 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CH_2 は O、CO、S、NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 R_3 及び R_4 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CF_2 は CH_2 、O、CO、S、NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。)

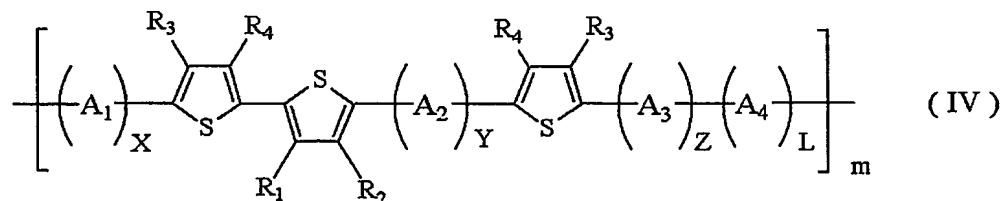
【請求項 2】

下記一般式 (III) ~ (VI) で表わされる π 共役化合物。

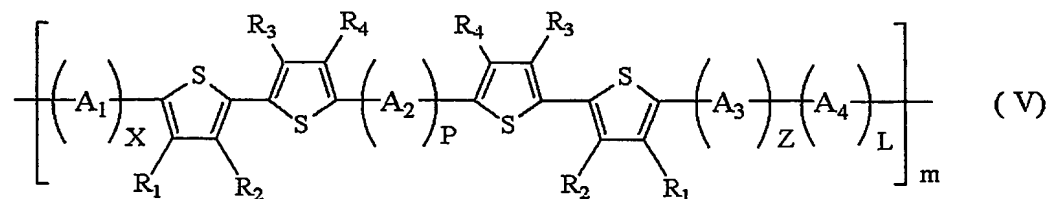
【化 2】



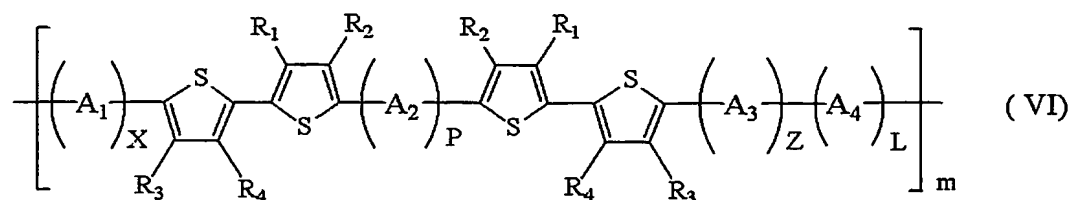
【化 3】



【化 4】



【化 5】



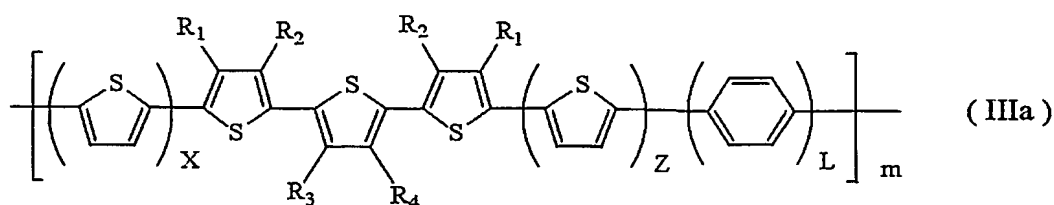
(式中、 R_1 及び R_2 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状の

アルキル基である。該アルキル基中の1つ以上のCH₂はO、CO、S、NHに置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。R₃及びR₄は水素または炭素原子数1から20の直鎖状、環状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。該アルキル基中の1つ以上のCF₂はCH₂、O、CO、S、NHに置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。A₁及びA₂、A₃、A₄は、単結合、炭素原子数1から10のアルキレン基、-(CH=CH)_r、および2価結合基を有するチオフェン環、フラン環、ベンゼン環、アントラセン環、ペンタセン環、からなる群からそれぞれ独立に選択される連結部位を示す。該環中の1つ以上のCHはNに置き換わっていても良く、また置換基を有していても良い。rは1~10までの整数を示す。X、Z、Lは0から20までの整数を示す。ただしX+Z+Lは奇数である。Yは20以下の偶数を示す。Pは19以下の奇数を示す。mは2以上の整数を示す。)

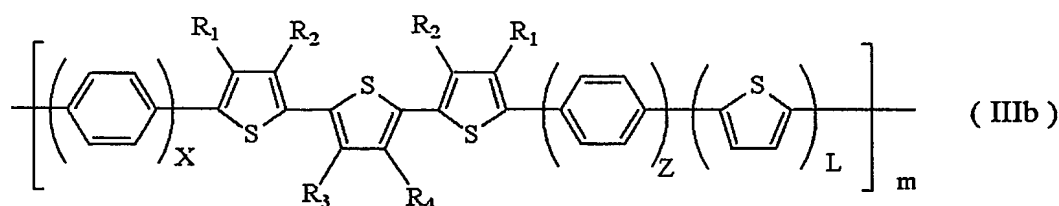
【請求項3】

下記一般式(IIIa)~(VI d)で表わされるπ共役化合物。

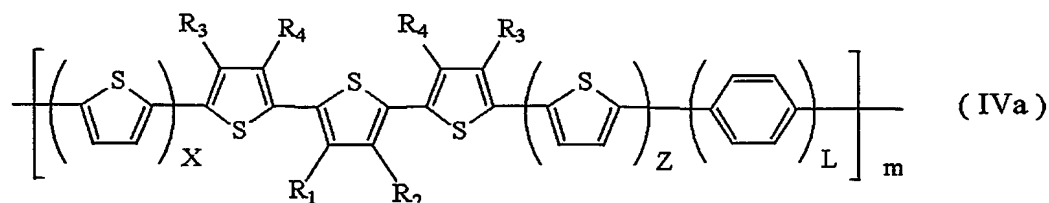
【化6】



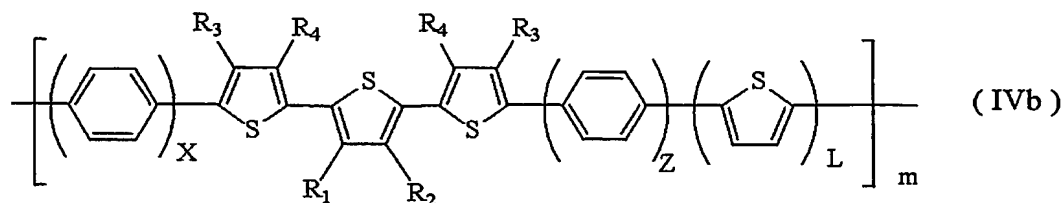
【化7】



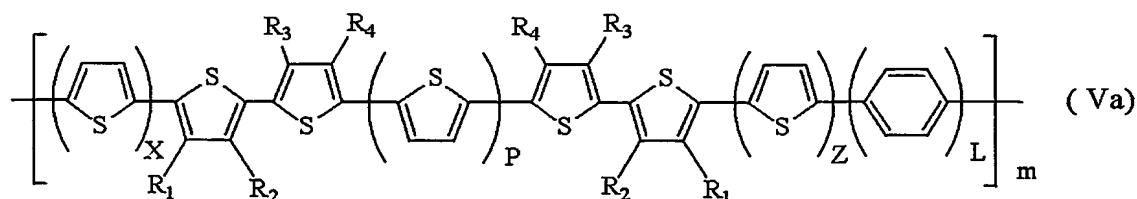
【化8】



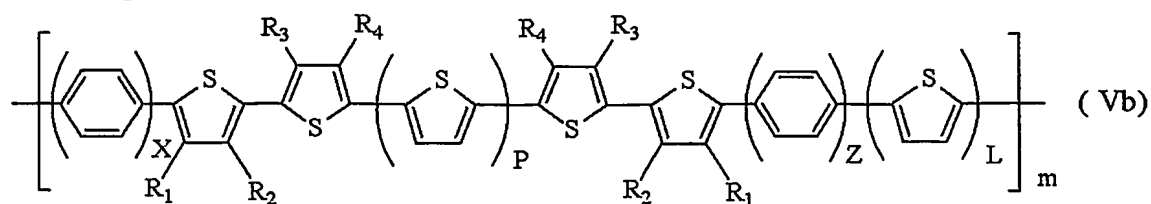
【化9】



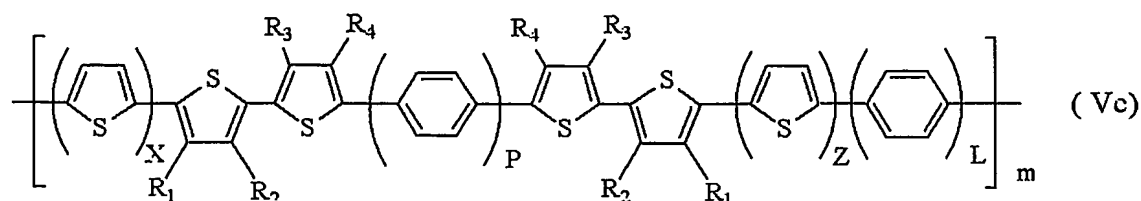
【化10】



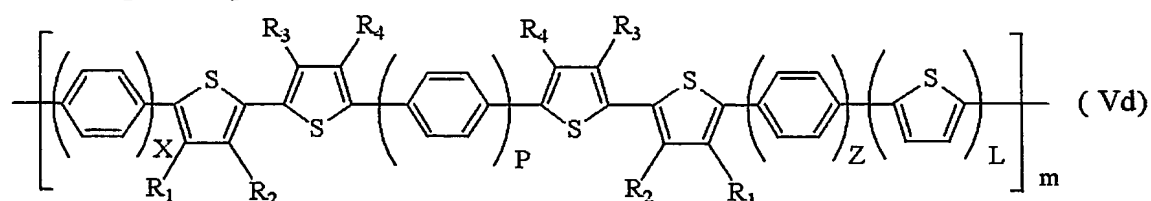
【化 1 1】



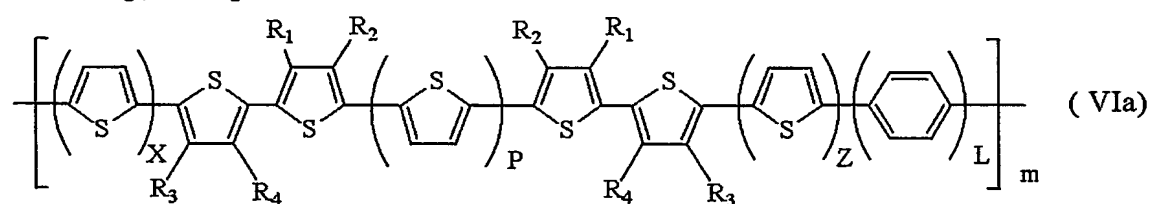
【化 1 2】



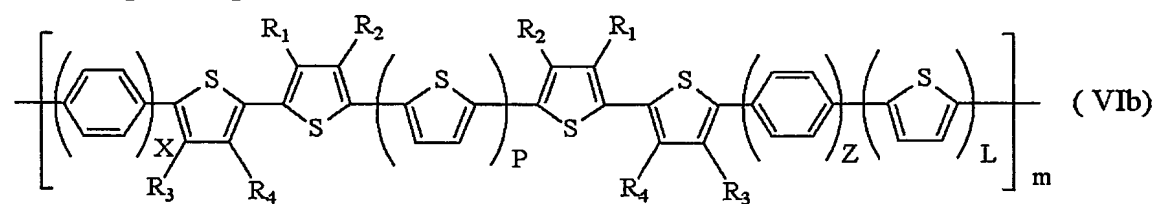
【化 1 3】



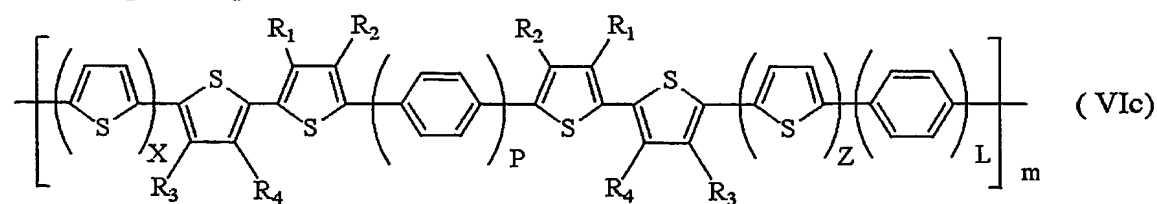
【化 1 4】



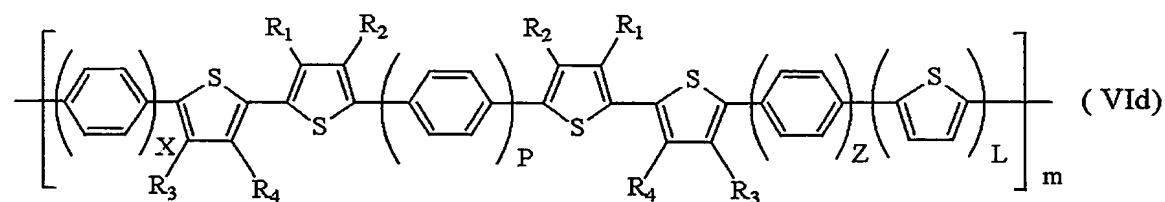
【化 1 5】



【化 1 6】



【化 1 7】



(式中、 R_1 及び R_2 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状の

アルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CH_2 は O 、 CO 、 S 、 NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 R_3 及び R_4 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CF_2 は CH_2 、 O 、 CO 、 S 、 NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 X 、 Z 、 L は 0 から 20 までの整数を示す。ただし $\text{X} + \text{Z} + \text{L}$ は奇数である。 Y は 20 以下の偶数を示す。 P は 19 以下の奇数を示す。 m は 2 以上の整数を示す。)

【請求項 4】

X 、 Z 、 L は 0 から 6 までの整数であり、 Y は 6 以下の偶数、 P は 5 以下の奇数である請求項 2 または 3 記載の π 共役化合物。

【請求項 5】

m が 2 以上 500 以下の整数である請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の π 共役化合物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の π 共役化合物を有する導電性有機薄膜。

【請求項 7】

有機化合物を含む導電性有機薄膜であって、該有機化合物は、分子内少なくとも 3 種の異なる分子間相互作用を及ぼし得る基または骨格部分を有し、該部分がそれぞれ分子間で配列することにより秩序構造をなすことを特徴とする導電性有機薄膜。

【請求項 8】

前記相互作用が $\pi - \pi$ 相互作用、アルキル相互作用およびパーフルオロアルキル相互作用である請求項 7 記載の導電性有機薄膜。

【請求項 9】

配向している請求項 7 または 8 に記載の導電性有機薄膜。

【請求項 10】

ソース電極、ドレイン電極及びゲート電極の 3 つの電極と、ゲート絶縁層及び有機半導体層とで構成された電界効果型有機トランジスタであって、該有機半導体層が請求項 7 ～ 9 の何れか 1 項に記載の導電性有機薄膜であるであることを特長とする電界効果型有機トランジスタ。

【請求項 11】

前記導電性有機薄膜を構成する π 共役化合物の長軸方向がソース電極、ドレイン電極方向に対して平行に配向している請求項 10 記載の電界効果型有機トランジスタ。

【請求項 12】

前記導電性有機薄膜を構成する π 共役化合物の長軸方向がソース電極、ドレイン電極方向に対して垂直に配向している請求項 10 記載の電界効果型有機トランジスタ。

【書類名】明細書

【発明の名称】 π 共役化合物およびそれを含む導電性有機薄膜、それを利用した電界効果型有機トランジスタ

【技術分野】

【0001】

本発明は表示デバイス、情報タグ、IC等のエレクトロ分野に有用な π 共役化合物および導電性有機薄膜を有する電子デバイス、特に電界効果型有機トランジスタに関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機半導体を利用した有機トランジスタは、シリコントランジスタでは困難とされるプラスチック基板上への製造や大画面化が可能である。特に可溶性有機半導体を利用したものは真空プロセスを必要としない為に低コスト化が可能であり、フレキシブルな電子ペーパー、情報タグ等の新しいデバイスへの適用が期待されている。

【0003】

π 共役化合物およびそれを利用したデバイスに関しては特許文献1～4に提案されている。

【特許文献1】特開2003-221434

【特許文献2】特開2003-261655

【特許文献3】特開2003-268083

【特許文献4】特開2003-292588

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながらポリマーを代表とする可溶性有機半導体は(1)移動度が低い。(2)オンオフ比が低い。(3)閾値電圧が高い。(4)n型半導体が少ない。(5)安定性が低い等の問題点がある。(4)については上記従来技術より改善は見られるもののまだ十分ではない。本発明は、このような従来技術に鑑みてなされたものであり、前記従来課題を解決した π 共役化合物およびそれを含む導電性有機薄膜、それを利用した電界効果型有機トランジスタ、電子デバイスを提供することにある。

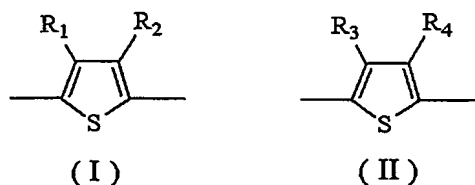
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の第1は少なくとも下記構造式(I)、(II)を有する π 共役化合物であって、構造式(I)及び(II)表わされる環をそれぞれ2個以上有し、構造式(I)で表わされる2つの環に挟まれる環の数および構造式(II)で表わされる2つの環に挟まれる環の数がそれぞれ奇数である π 共役化合物である。

【0006】

【化1】



【0007】

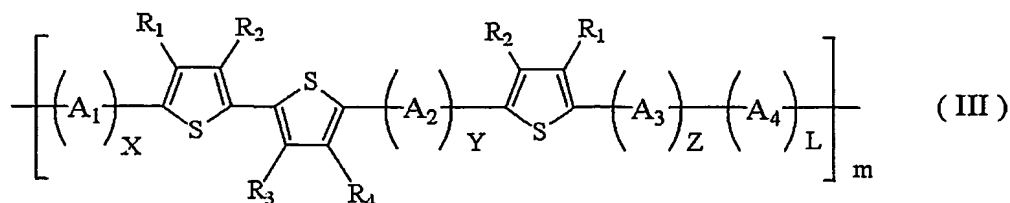
(式中、R₁及びR₂は水素または炭素原子数1から20の直鎖状、環状または分岐状のアルキル基である。該アルキル基中の1つ以上のCH₂はO、CO、S、NHに置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。R₃及びR₄は水素または炭素原子数1から20の直鎖状、環状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。該アルキル基中の1つ以上のCF₂はCH₂、O、CO、S、NHに置き換わっていても良い。

但し、少なくとも一方は水素ではない。)

また、好ましくは下記一般式 (III) ~ (VI) で表わされる π 共役化合物である。

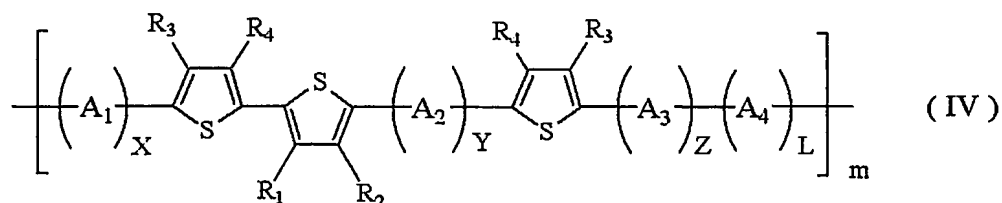
【0008】

【化2】



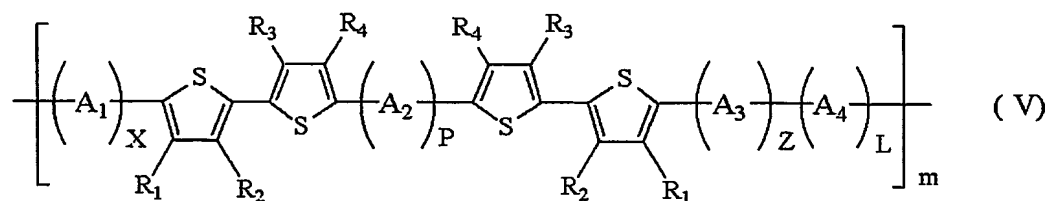
【0009】

【化3】



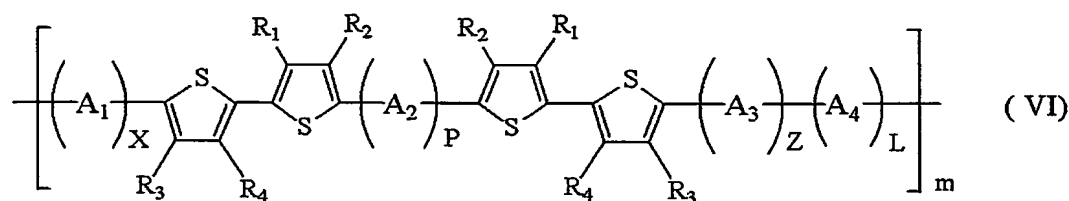
【0010】

【化4】



【0011】

【化5】



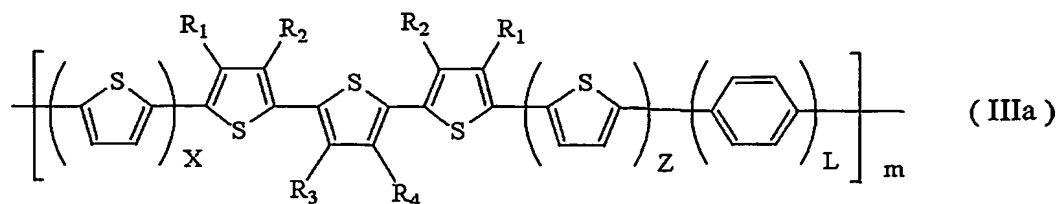
【0012】

(式中、 R_1 及び R_2 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CH_2 は O 、 CO 、 S 、 NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 R_3 及び R_4 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CF_2 は CH_2 、 O 、 CO 、 S 、 NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 A_1 及び A_2 、 A_3 、 A_4 は、単結合、炭素原子数 1 から 10 のアルキレン基、 $-(\text{CH}=\text{CH})_r-$ 、および 2 価結合基を有するチオフェン環、フラン環、ベンゼン環、アントラセン環、ペンタセン環、からなる群からそれぞれ独立に選ばれる連結部位を示す。該環中の 1 つ以上の CH は N に置き換わっていても良く、また置換基を有していても良い。 r は 1 ~ 10 までの整数を示す。 X 、 Z 、 L は 0 から 20 までの整数を示す。ただし $X+Z+L$ は奇数である。 Y は 20 以下の偶数を示す。 P は 19 以下の奇数を示す。 m は 2 以上の整数を示す。)

更に好ましくは下記一般式 (IIIa) ~ (VI d) で表わされる π 共役化合物である。

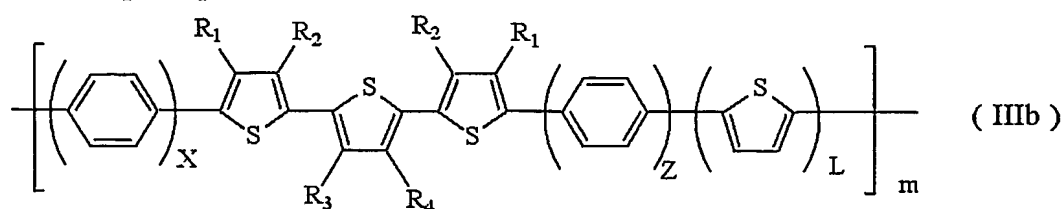
【0013】

【化6】



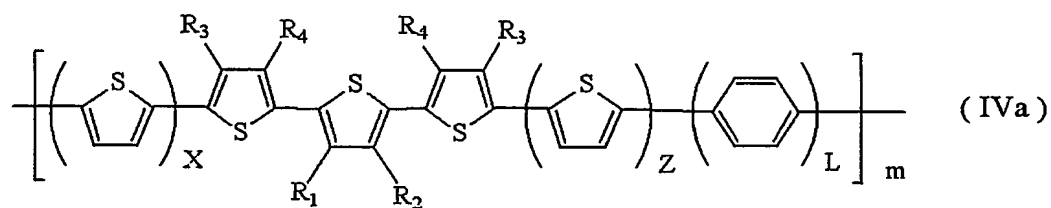
【0014】

【化7】



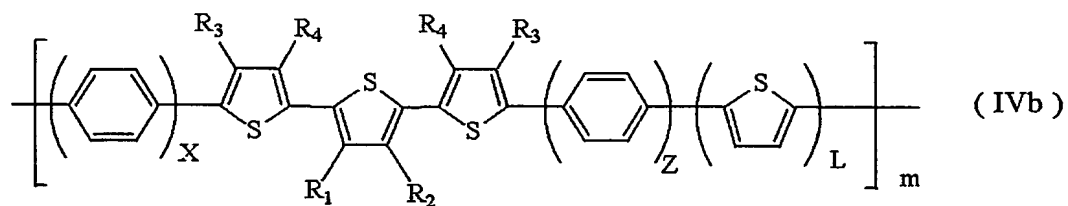
【0015】

【化8】



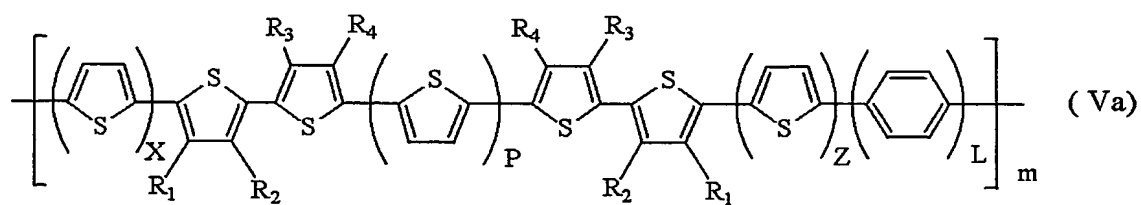
【0016】

【化9】



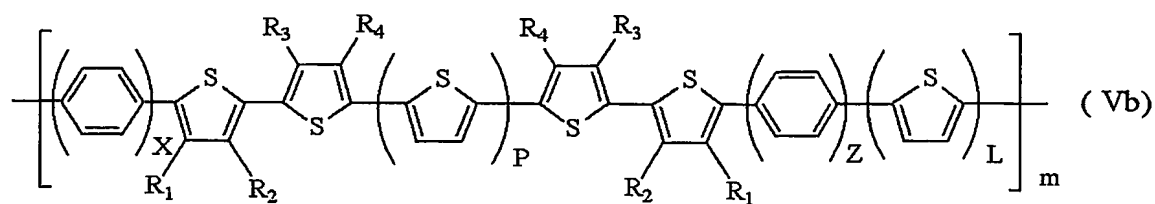
【0017】

【化10】



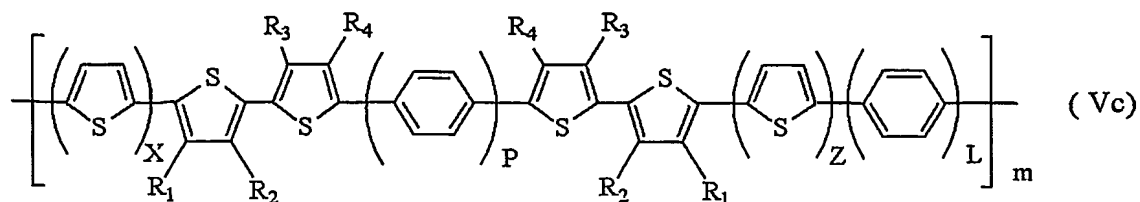
【0018】

【化11】



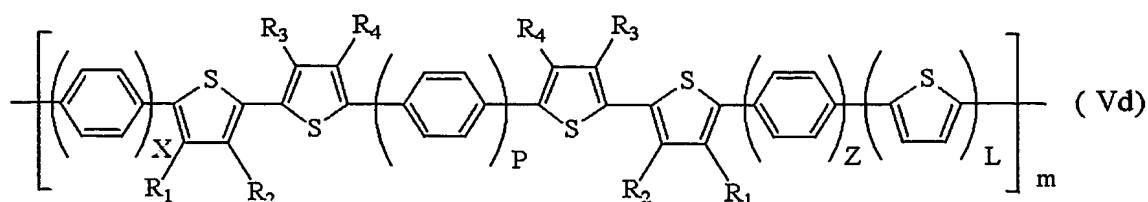
【0019】

【化 1 2】



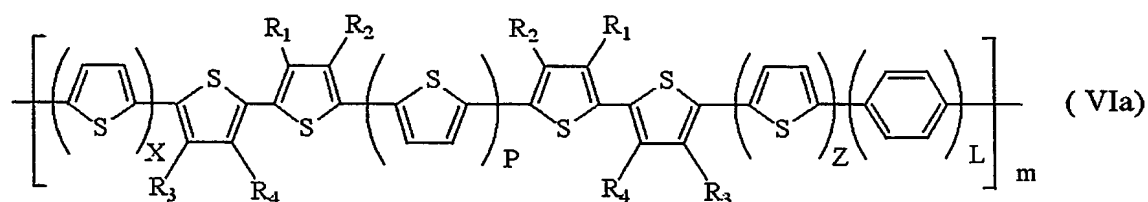
【0020】

【化 1 3】



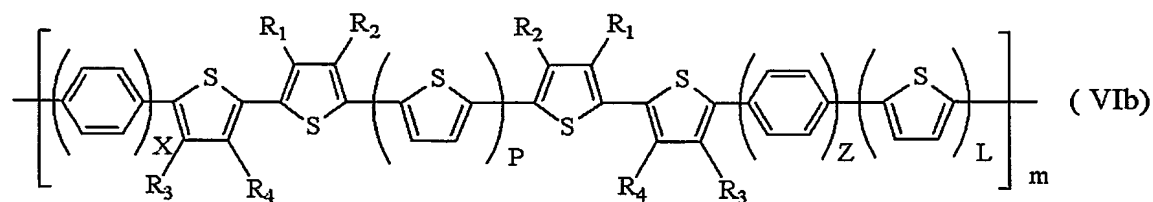
【0021】

【化 1 4】



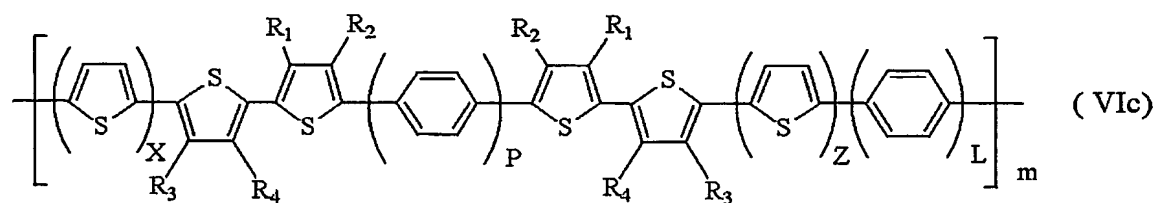
【0022】

【化 1 5】



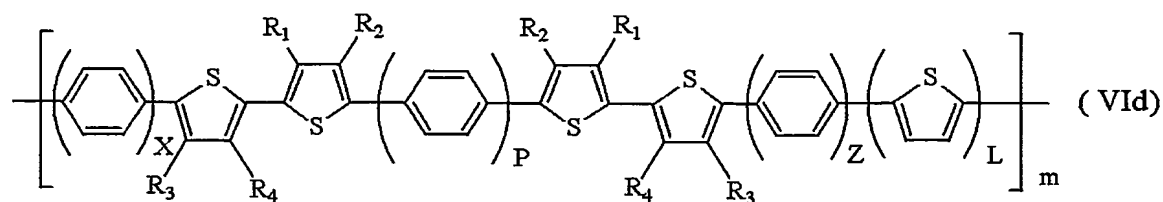
【0023】

【化 1 6】



【0024】

【化 1 7】



【0025】

(式中、 R_1 及び R_2 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CH_2 は O 、 CO 、 S 、 NH に置き換わ

っていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 R_3 及び R_4 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CF_2 は CH_2 、O、CO、S、NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。X、Z、L は 0 から 20 までの整数を示す。ただし $X+Z+L$ は奇数である。Y は 20 以下の偶数を示す。P は 19 以下の奇数を示す。m は 2 以上の整数を示す。)

また、X、Z、L は好ましくは 0 から 6 までの整数であり、Y は好ましくは 6 以下の偶数、P は好ましくは 5 以下の奇数である。更に m は 2 以上 500 以下の整数が好ましい。

【0026】

本発明の第 2 は少なくとも 3 種以上の異なる分子間相互作用により秩序構造を有する導電性有機薄膜である。前記相互作用が $\pi-\pi$ 相互作用、アルキル相互作用およびパーフルオロアルキル相互作用であるものが好ましい。また、本発明の第 1 の π 共役化合物を有する導電性有機薄膜が好ましい。更に配向しているものが好ましい。

【0027】

本発明の第 3 はソース電極、ドレイン電極及びゲート電極の 3 つの電極と、ゲート絶縁層及び有機半導体層とで構成された電界効果型有機トランジスタであって、該有機半導体層が本発明の第 2 の導電性有機薄膜であるであることを特長とする電界効果型有機トランジスタである。前記導電性有機薄膜を構成する π 共役化合物の長軸方向がソース電極、ドレイン電極方向に対して平行に配向しているものが好ましい。また、前記導電性有機薄膜を構成する π 共役化合物の長軸方向がソース電極、ドレイン電極方向に対して垂直に配向しているものが好ましい。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、表示デバイス、情報タグ、IC 等のエレクトロ分野において利用される π 共役化合物およびそれを含む導電性有機薄膜を提供することができる。また、移動度が高く、オンオフ比が高い、更に外部刺激に対する耐久性が高い電界効果型有機トランジスタを提供することができる。

【0029】

以下、実施例により本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【発明を実施するための最良の形態】

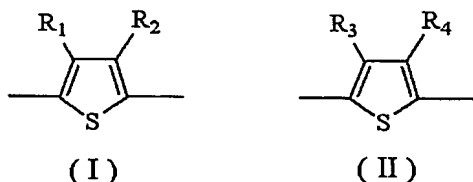
【0030】

本発明の π 共役化合物の設計に至った経緯を説明する為に、先ず本発明の導電性有機薄膜を説明する。本発明の導電性有機薄膜は少なくとも 3 種以上の異なる分子間相互作用により秩序構造を有する導電性有機薄膜である。図 1～3 を用いて本発明の導電性有機薄膜を詳細に説明する。図 1 は π 共役化合物のラメラスタック構造体模式図である。ポリ(3-ヘキシルポリチオフェン)に代表される導電性有機薄膜は同図に示すラメラスタック構造をとっていることが知られており、このスタック構造体が電荷の輸送に大きく寄与していることが文献 Nature, 401, 685, 1999 において示唆されている。このラメラスタック構造体は主に 2 つの分子間相互作用により成り立っている。チオフェン環同士の $\pi-\pi$ 相互作用とアルキル側鎖間によるアルキル相互作用である。図 2 はラメラスタック構造体の欠陥部分の模式図である。同図に示すように相互作用が 2 種類しかない為にラメラ層間に渡ってアルキル相互作用が共存できるため容易に欠陥部分を生じやすい。図 3 は本発明の導電性有機薄膜の構造体模式図である。同図に示すように 3 つの相互作用を利用することで分子間の相互作用が強まり、またラメラ層方向の各相互作用同士の距離が離れることでラメラ層間に渡る欠陥が生じ難い。従って本発明の導電性有機薄膜は優れた電荷輸送性に適した構造を有している。これら分子間相互作用は $\pi-\pi$ 相互作用、アルキル相互作用およびパーフルオロアルキル相互作用であるものが好ましい。本発明の π 共役化合物は上記思想により分子設計されたものであり、1 つの π 共役化合物中に $\pi-\pi$ 相互作用およびアルキル相互作用、パーフルオロアルキル相互作用を有する骨格を有し、し

かもその相互作用が有効に作用する為に構造を制御したものである。これまで、 π 共役化合物中にアルキル側鎖、あるいはパーフルオロアルキル側鎖を有するものは知られていた。然しながら、その構造はランダムであり、積極的に構造を制御しアルキル相互作用およびパーフルオロアルキル相互作用を有効に活用したものはなかった。構造の制御について図4を用いて説明する。図4 aは本発明の π 共役化合物の一部を表わした模式図である。41はアルキル側鎖、42はパーフルオロアルキル側鎖を示す。43~47はそれぞれチオフェン環を示す。チオフェン環はSの影響により隣接するチオフェン環とは 180° 反転した構造で結合している。従って例えばアルキル側鎖のついた43と44の間に存在するチオフェン環の数は奇数でなければ同じサイドにアルキル側鎖は配置しない。同様にパーフルオロアルキル側鎖のついた45と46、47もそれらの間に存在するチオフェン環の数は奇数でなければ同じサイドにパーフルオロアルキル側鎖は配置しない。もし図4 bに示す様に同種側鎖のついた環に挟まれる環の数が偶数であった場合、同種の側鎖が逆のサイドに配置してしまい期待される相互作用が得られない。本発明の π 共役化合物は以上の観点から発明に至ったものである。即ち、本発明の π 共役化合物は少なくとも下記構造式(I)、(II)を有する π 共役化合物であって、構造式(I)及び(II)表わされる環をそれぞれ2個以上有し、構造式(I)で表わされる2つの環に挟まれる環の数および構造式(II)で表わされる2つの環に挟まれる環の数がそれぞれ奇数である π 共役化合物である。

【0031】

【化18】



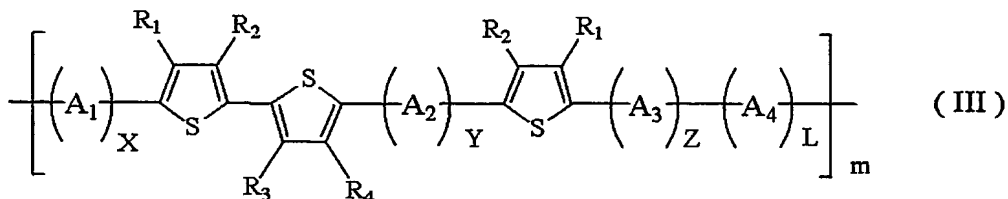
【0032】

(式中、 R_1 及び R_2 は水素または炭素原子数1から20の直鎖状、環状または分岐状のアルキル基である。該アルキル基中の1つ以上の CH_2 はO、CO、S、NHに置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 R_3 及び R_4 は水素または炭素原子数1から20の直鎖状、環状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。該アルキル基中の1つ以上の CF_2 は CH_2 、O、CO、S、NHに置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。)

また、好ましくは下記一般式(III)~(VI)で表わされる π 共役化合物である。

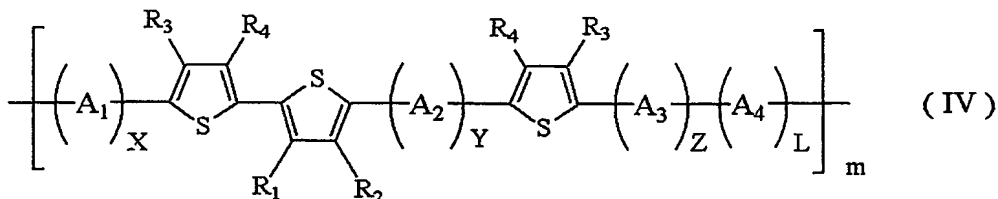
【0033】

【化19】



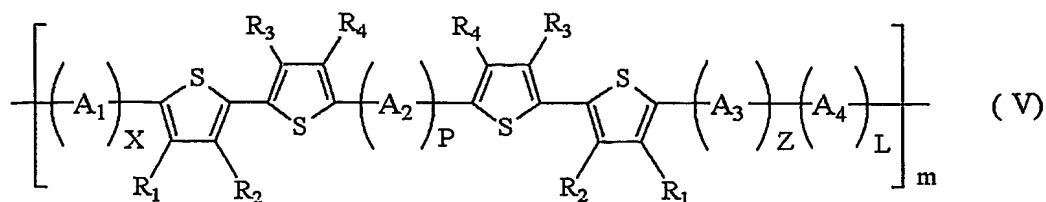
【0034】

【化20】



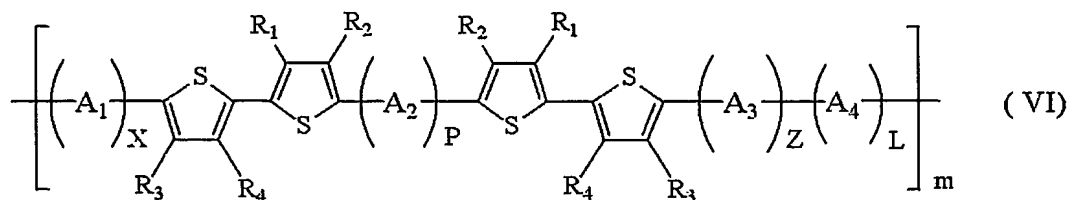
【0035】

【化21】



【0036】

【化22】



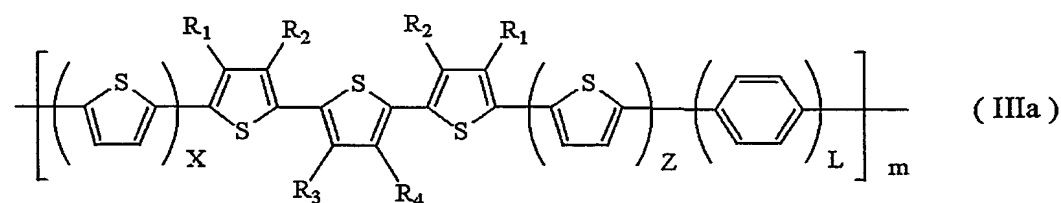
【0037】

(式中、 R_1 及び R_2 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CH_2 は O 、 CO 、 S 、 NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 R_3 及び R_4 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CF_2 は CH_2 、 O 、 CO 、 S 、 NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 A_1 及び A_2 、 A_3 、 A_4 は、単結合、炭素原子数 1 から 10 のアルキレン基、 $-(\text{CH}=\text{CH})_r-$ 、および 2 価結合基を有するチオフェン環、フラン環、ベンゼン環、アントラセン環、ペンタセン環、からなる群からそれぞれ独立に選択される連結部位を示す。該環中の 1 つ以上の CH は N に置き換わっていても良く、また置換基を有していても良い。 r は 1 ~ 10 までの整数を示す。 X 、 Z 、 L は 0 から 20 までの整数を示す。ただし $X+Z+L$ は奇数である。 Y は 20 以下の偶数を示す。 P は 19 以下の奇数を示す。 m は 2 以上の整数を示す。)

更に好ましくは下記一般式 (IIIa) ~ (VI d) で表わされる π 共役化合物である。

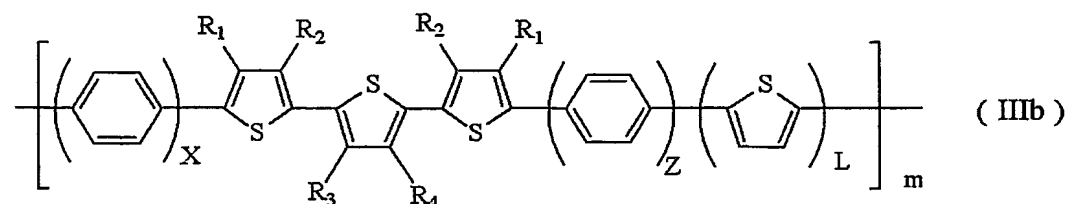
【0038】

【化23】



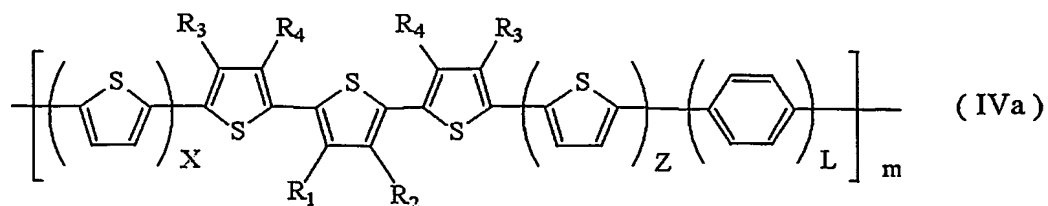
【0039】

【化24】



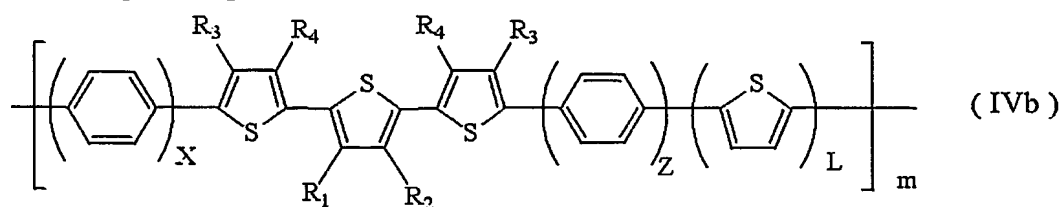
【0040】

【化 25】



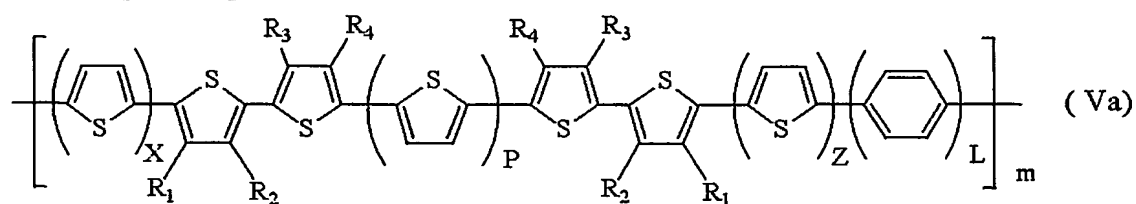
【0041】

【化 26】



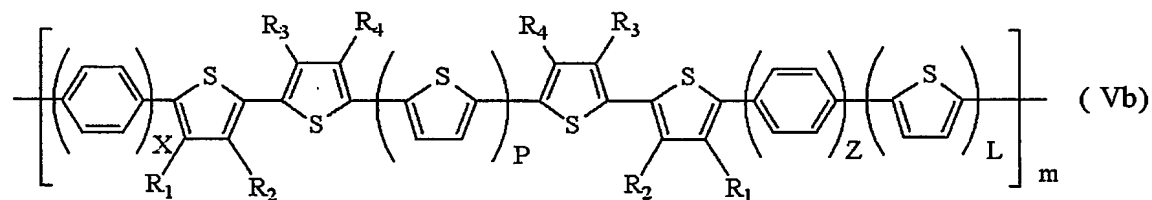
【0042】

【化 27】



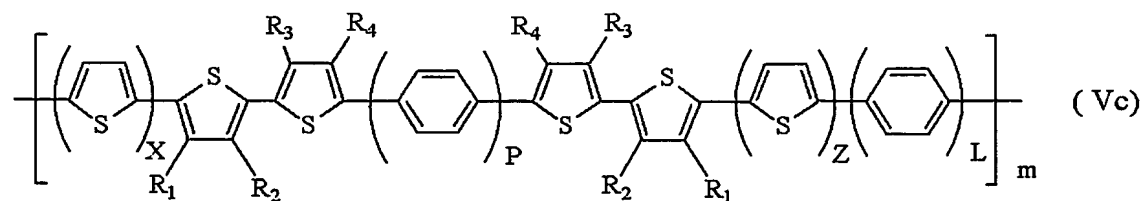
【0043】

【化 28】



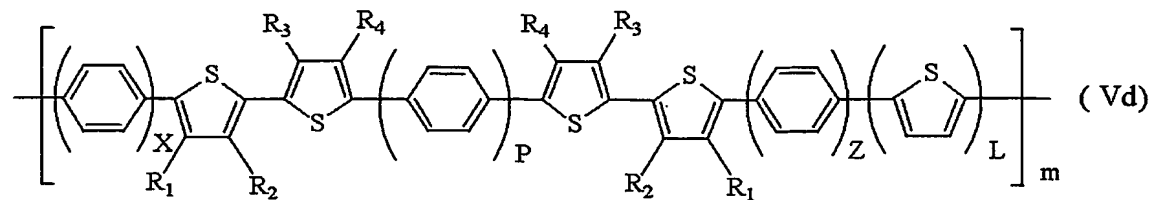
【0044】

【化 29】



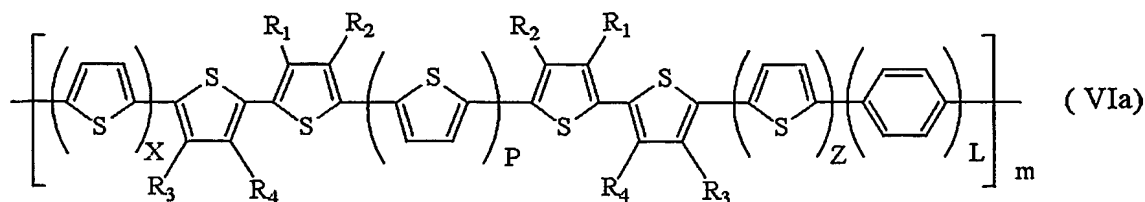
【0045】

【化 30】



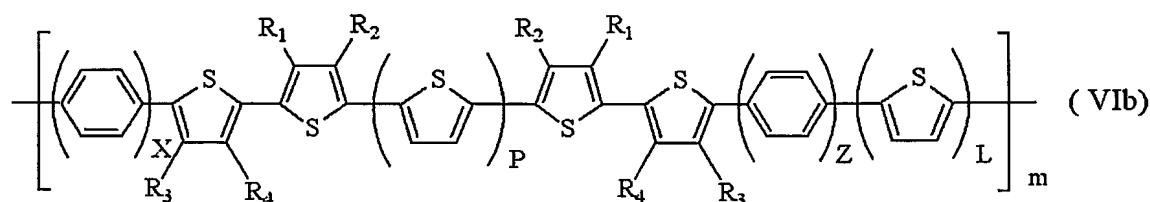
【0046】

【化 3 1】



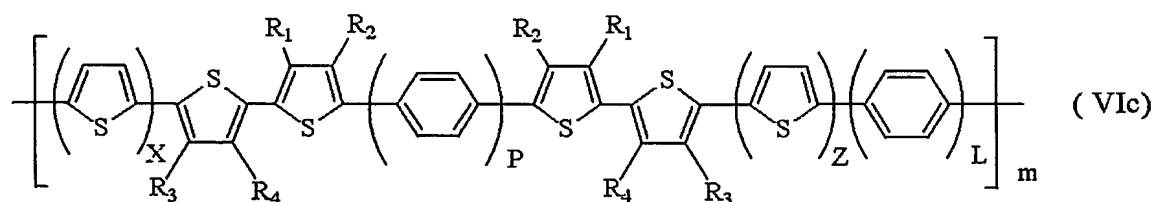
【0047】

【化 3 2】



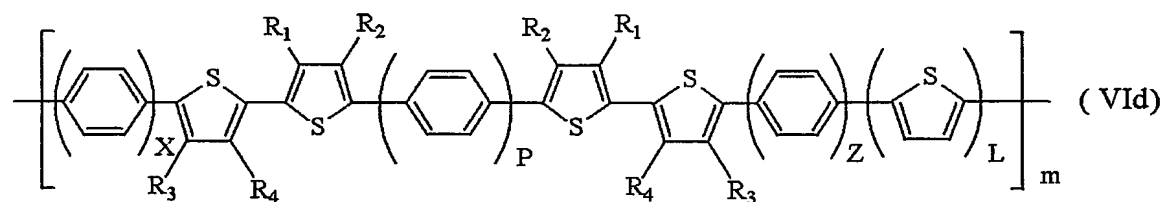
【0048】

【化 3 3】



【0049】

【化 3 4】



【0050】

(式中、 R_1 及び R_2 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CH_2 は O 、 CO 、 S 、 NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 R_3 及び R_4 は水素または炭素原子数 1 から 20 の直鎖状、環状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。該アルキル基中の 1 つ以上の CF_2 は CH_2 、 O 、 CO 、 S 、 NH に置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 X 、 Z 、 L は 0 から 20 までの整数を示す。ただし $X+Z+L$ は奇数である。 Y は 20 以下の偶数を示す。 P は 19 以下の奇数を示す。 m は 2 以上の整数を示す。)

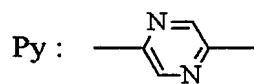
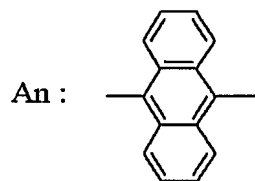
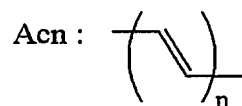
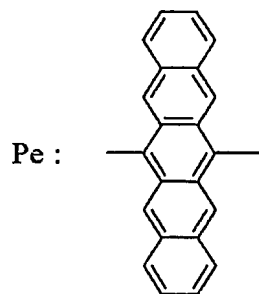
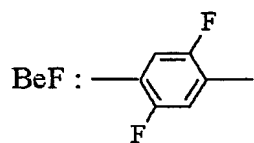
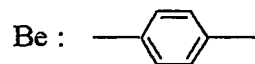
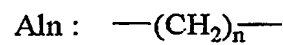
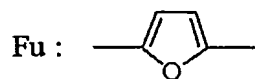
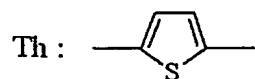
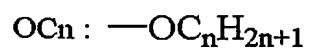
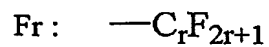
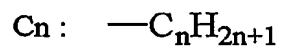
また、側鎖を有さない環は溶媒に対する溶解性の観点から限定される。従って X 、 Z 、 L は好ましくは 0 から 6 までの整数であり、 Y は好ましくは 6 以下の偶数、 P は好ましくは 5 以下の奇数である。また、 m は 2 以上 500 以下の整数が好ましい。

【0051】

更に具体的な化合物を表 1 ~ 4 に示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるわけではない。また、表中に示した略語は以下の構造を示す。

【0052】

【化 35】



【0053】

【表 1】

表1

No.	一般式	R1	R2	R3	R4	A1	A2	A3	A4	X	Y	Z	L
III-1	III	C2	H	F3	F3	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
III-2	III	C3	H	F6	F6	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
III-3	III	C4	H	F10	F10	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
III-4	III	C5	H	F6	F6	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
III-5	III	C6	H	F6	F6	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
III-6	III	C7	H	F6	F6	-	-	-	Th	0	0	0	1
III-7	III	C8	H	F6	F6	Th	-	Th	Th	2	0	2	1
III-8	III	H	C6	F6	F6	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
III-9	III	H	C7	C6F3	C6F3	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
III-10	III	H	C8	F9	H	Th	-	Th	Be	1	0	1	1
III-11	III	H	C9	F12	F12	Th	-	Th	Be	1	0	1	1
III-12	III	H	C10	F12	F12	Th	-	Th	Be	1	0	1	5
III-13	III	C6	C6	F6	F6	-	-	-	Be	0	0	0	3
III-14	III	C7	C7	F7	F7	Th	-	Th	Be	2	0	2	1
III-15	III	C8	C8	F8	F8	Th	-	Th	Be	1	0	1	1
III-16	III	C2	H	C6F4	C6F4	Be	-	Be	Th	1	0	1	3
III-17	III	C3	H	F6	F6	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
III-18	III	C4	H	F10	F10	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
III-19	III	C5	H	F6	F6	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
III-20	III	C6	H	F6	H	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
III-21	III	C7	H	F6	F6	Be	-	Be	Th	3	0	3	1
III-22	III	C8	H	F6	F6	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
III-23	III	H	C6	C6F4	C6F4	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
III-24	III	H	C7	F8	F8	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
III-25	III	H	C8	F9	F9	Be	-	Be	Be	1	0	1	1
III-26	III	H	C9	F12	F12	Be	-	Be	Be	1	0	1	1
III-27	III	H	C10	F12	F12	Be	-	Be	Be	1	0	1	3
III-28	III	C6	C6	F6	F6	Be	-	Be	Be	1	0	1	1
III-29	III	C7	C7	F7	H	Be	-	Be	Be	4	0	4	1
III-30	III	C8	C8	F8	F8	Be	-	Be	Be	1	0	1	1
III-31	III	C6	C6	F6	F6	Th	Th	Th	Th	1	2	1	1
III-32	III	C6	C6	F6	F6	Th	-	Th	Fu	1	0	1	1
III-33	III	C6	C6	F6	F6	Th	-	Th	BeF	1	0	1	1
III-34	III	C6	C6	F6	F6	Th	-	Th	An	1	0	1	1
III-35	III	C6	C6	C6F4	C6F4	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
III-36	III	H	C6	F6	F6	Th	-	Th	Th	1	0	1	18
III-37	III	OC6	H	F6	H	Th	-	Th	Th	1	0	1	3
III-38	III	H	C6	H	OC2F6	Th	-	Th	Th	1	0	1	1

【 0 0 5 4 】

【表 2】

表2

No.	一般式	R1	R2	R3	R4	A1	A2	A3	A4	X	Y	Z	L
IV-1	IV	C2	C2	F3	H	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
IV-2	IV	C3	C3	F6	H	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
IV-3	IV	C4	C4	F10	H	-	-	-	Th	0	0	0	3
IV-4	IV	C5	C5	F6	H	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
IV-5	IV	C6	C6	H	F3	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
IV-6	IV	C6	C6	F5	H	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
IV-7	IV	C6	C6	F6	H	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
IV-8	IV	C6	C6	F8	H	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
IV-9	IV	C7	C7	H	F8	Th	-	Th	Be	2	0	2	1
IV-10	IV	C4	C4	F4	H	Th	-	Th	Be	1	0	1	1
IV-11	IV	C8	C8	F12	H	Th	-	Th	Be	1	0	1	3
IV-12	IV	C6	C6	F8	H	-	-	-	Be	0	0	0	1
IV-13	IV	C9	C9	H	F6	Th	-	Th	Be	10	0	10	1
IV-14	IV	C10	C10	H	C3F10	Th	-	Th	Be	1	0	1	1
IV-15	IV	C14	C14	H	F8	Th	-	Th	Be	1	0	1	1
IV-16	IV	C2	H	F3	H	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
IV-17	IV	C3	C3	F6	H	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
IV-18	IV	C4	C4	F10	H	Be	-	Be	Th	6	0	6	1
IV-19	IV	C5	C5	F6	H	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
IV-20	IV	C6	C6	H	F3	Be	-	Be	Th	1	0	1	7
IV-21	IV	C6	C6	F5	H	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
IV-22	IV	C6	C6	C6F8	H	-	-	-	Th	0	0	0	5
IV-23	IV	C6	C6	F8	H	Be	-	Be	Th	1	0	1	1
IV-24	IV	C7	C7	H	F8	Be	-	Be	Be	1	0	1	1
IV-25	IV	C8	C8	H	F9	Be	-	Be	Be	1	0	1	1
IV-26	IV	H	C8	F12	H	Be	-	Be	Be	1	0	1	9
IV-27	IV	C8	C8	H	F12	Be	-	Be	Be	4	0	4	1
IV-28	IV	C9	C9	H	F6	Be	-	Be	Be	1	0	1	1
IV-29	IV	C10	C10	H	F7	Be	Be	Be	Be	1	2	1	1
IV-30	IV	C14	C14	H	F8	Be	-	Be	Be	1	0	1	1
IV-31	IV	C6	C6	F6	F6	Be	-	Be	Pe	1	0	1	1
IV-32	IV	C6	C6	F6	F6	Be	-	Be	Py	1	0	1	1
IV-33	IV	C6	C6	F6	F6	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
IV-34	IV	H	C6	C3F6	C3F6	Th	-	Th	Th	1	0	1	1
IV-35	IV	C6	C6	C4F8	C4F8	Th	-	Th	Be	1	0	1	1
IV-36	IV	C4	C4	F4	H	-	-	-	Th	0	0	0	1
IV-37	IV	OC6	OC6	F5	H	-	-	-	Th	0	0	0	1
IV-38	IV	C6	C6	F6	H	-	Th	-	Th	0	4	0	1

【0055】

【表 3】

表3

No.	一般式	R1	R2	R3	R4	A1	A2	A3	A4	X	P	Z	L
V-1	V	C1	H	F3	F3	Th	Th	Th	Th	1	1	1	1
V-2	V	C3	H	F6	F6	Th	Be	Th	Th	1	1	1	1
V-3	V	C4	H	F10	F10	Th	Th	Th	Th	2	1	2	1
V-4	V	C5	H	H	F6	Th	Be	Th	Th	1	1	1	1
V-5	V	C6	H	F6	F6	Th	Th	Th	Th	1	1	1	1
V-6	V	C8	H	C3F6	H	Th	Be	Th	Th	1	3	1	1
V-7	V	C20	H	F6	F6	Th	Th	Th	Th	1	1	1	1
V-8	V	H	C6	H	F6	Th	Be	Th	Th	1	1	1	1
V-9	V	H	C7	F8	F8	Th	Th	Th	Be	1	1	1	1
V-10	V	H	C8	H	F9	Th	Be	Th	Be	1	1	1	1
V-11	V	H	C9	F12	F12	Th	Th	Th	Be	1	1	1	1
V-12	V	H	C18	C5F12	H	Th	Be	Th	Be	1	5	1	1
V-13	V	C6	C6	F6	F6	Th	Th	Th	Be	1	1	1	1
V-14	V	C7	C7	C4F7	C4F7	Th	Be	Th	Be	1	1	1	1
V-15	V	C8	C8	F8	F8	Th	Th	Th	Be	1	3	1	1
V-16	V	C2	H	F3	F3	Be	Be	Be	Th	1	3	1	1
V-17	V	C3	H	F6	F6	Be	Th	Be	Th	3	1	3	1
V-18	V	C4	H	F10	F10	Be	Be	Be	Th	1	1	1	1
V-19	V	C5	H	F6	F6	Be	Th	Be	Th	1	1	1	11
V-20	V	C6	H	F6	F6	Be	Be	Be	Th	1	1	1	1
V-21	V	C7	H	F6	F6	Be	Th	Be	Th	1	15	1	1
V-22	V	C8	H	F6	F6	Be	Be	Be	Th	1	1	1	1
V-23	V	H	C6	F6	F6	Be	Th	Be	Th	4	1	4	1
V-24	V	H	C7	F8	F8	Be	Be	Be	Be	1	1	1	1
V-25	V	H	C8	F9	F9	Be	Th	Be	Be	1	3	1	19
V-26	V	H	C9	F12	F12	Be	Be	Be	Be	1	3	1	1
V-27	V	H	C10	F12	F12	Be	Th	Be	Be	1	1	1	1
V-28	V	C6	C6	F6	F6	Be	Be	Be	Be	1	1	1	1
V-29	V	C7	C7	F7	F7	Be	Th	Be	Be	1	1	1	1
V-30	V	C8	C8	F8	F8	Be	Be	Be	Be	1	1	1	1
V-31	V	C6	C6	H	F6	Be	Be	Be	Be	1	1	1	1
V-32	V	H	C6	F6	F6	-	Th	-	Be	0	1	0	1
V-33	V	C6	C6	F6	H	-	Th	-	Be	0	3	0	1
V-34	V	C6	H	F6	F6	-	Th	-	Be	0	5	0	1
V-35	V	C6	C6	H	F6	-	Th	-	Be	0	1	0	3

【0056】

【表 4】

表4

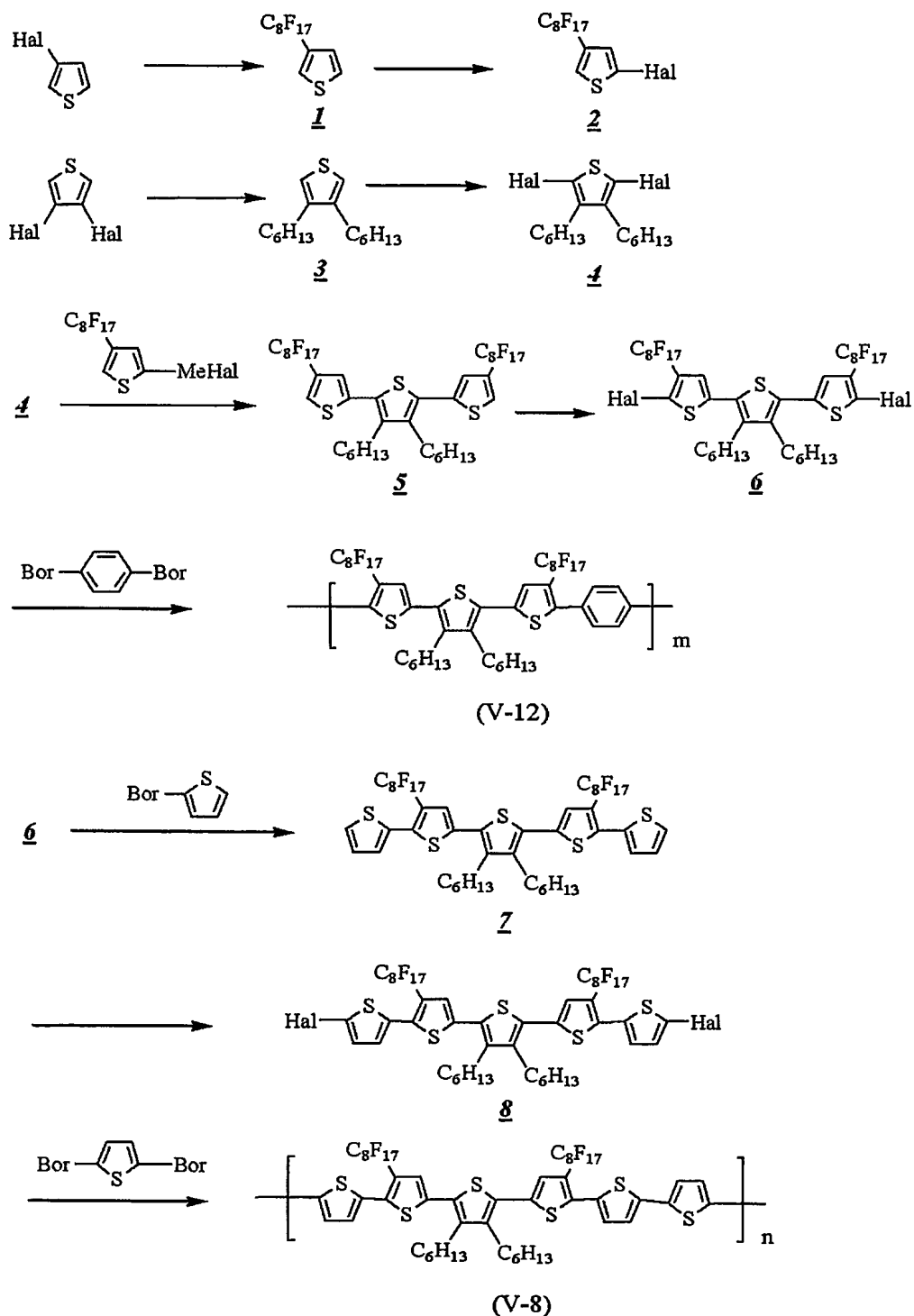
No.	一般式	R1	R2	R3	R4	A1	A2	A3	A4	X	P	Z	L
VI-1	VI	C2	C2	F3	H	Th	Th	Th	Th	1	13	1	1
VI-2	VI	C3	C3	F6	H	Th	Be	Th	Th	1	1	1	1
VI-3	VI	H	C4	F10	H	Th	Th	Th	Th	1	1	1	1
VI-4	VI	C5	C5	F6	H	Th	Be	Th	Th	1	3	1	1
VI-5	VI	C6	C6	H	F3	Th	Th	Th	Th	1	1	1	1
VI-6	VI	C6	C6	F5	H	Th	Be	Th	Th	1	1	1	1
VI-7	VI	C6	C6	F8	H	-	Th	-	Be	0	1	0	1
VI-8	VI	H	C6	F8	H	Th	Be	Th	Th	1	1	1	1
VI-9	VI	C7	C7	H	F8	Th	Th	Th	Be	1	9	1	1
VI-10	VI	C8	C8	H	F9	Th	Be	Th	Be	12	1	12	1
VI-11	VI	C8	H	F12	H	Th	Th	Th	Be	1	1	1	1
VI-12	VI	C8	C8	H	C3F12	Th	Be	Th	Be	1	1	1	1
VI-13	VI	C9	C9	H	F6	Th	Th	Th	Be	1	1	1	1
VI-14	VI	C10	C10	F8	H	-	Th	-	Th	0	1	0	1
VI-15	VI	C14	H	H	F8	Th	Th	Th	Be	1	19	1	1
VI-16	VI	C2	C2	F3	H	Be	Be	Be	Th	1	1	1	1
VI-17	VI	C3	C3	F6	H	Be	Th	Be	Th	1	1	1	1
VI-18	VI	C4	C4	C2F10	H	Be	Be	Be	Th	1	3	1	1
VI-19	VI	H	C5	F6	H	Be	Th	Be	Th	1	3	1	1
VI-20	VI	C6	C6	H	F3	Be	Be	Be	Th	1	3	1	1
VI-21	VI	C6	C6	F5	H	Be	Th	Be	Th	1	1	1	1
VI-22	VI	C6	C6	F6	H	Be	Be	Be	Th	1	3	1	1
VI-23	VI	C6	H	F8	H	Be	Th	Be	Th	8	1	8	1
VI-24	VI	C7	C7	H	F8	Be	Be	Be	Be	1	1	1	1
VI-25	VI	C8	C8	H	F9	Be	Th	Be	Be	1	1	1	1
VI-26	VI	C8	C8	F12	H	Be	Be	Be	Be	1	1	1	1
VI-27	VI	C8	C8	H	F12	Be	Th	Be	Be	1	1	1	1
VI-28	VI	C9	C9	H	F6	Be	Be	Be	Be	1	1	1	1
VI-29	VI	C10	C10	H	F20	Be	Th	Be	Be	1	1	1	1
VI-30	VI	C20	H	H	F8	Be	Be	Be	Be	1	1	1	1
VI-31	VI	C6	C6	F6	F6	-	Th	-	Be	0	1	0	1
VI-32	VI	C6	C6	C2F9	C2F9	-	Be	-	Be	0	5	0	1
VI-33	VI	C6	C6	H	F6	-	Th	-	Be	0	1	0	1
VI-34	VI	H	C6	F6	F6	-	Al2	-	Th	0	1	0	1
VI-35	VI	C6	C6	F6	F6	-	Ac1	-	Th	0	1	0	1
VI-36	VI	C6	C6	F4	H	-	Th	-	Th	0	1	0	3
VI-37	VI	C6	C6	F5	H	-	Th	-	Be	0	1	0	1
VI-38	VI	C8	C8	F6	H	-	Th	-	Th	0	1	0	5

【0057】

次に本発明の π 共役化合物の一般的製造法を例示化合物（IV-8）及び（IV-12）、（VI-7）を例にとり説明する。但し、本発明はこれらの製造法に限定されるわけではない。

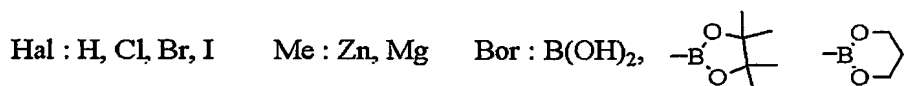
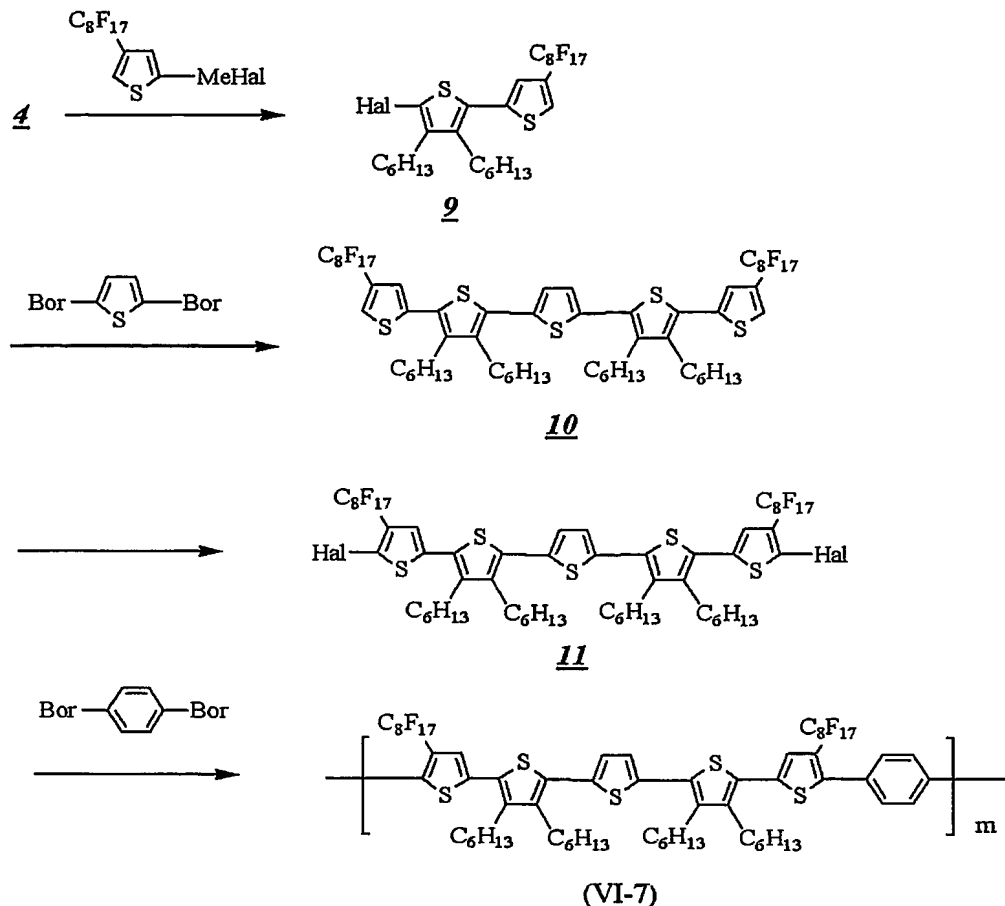
【0058】

【化 36】



【0059】

【化 37】



【0060】

まず、3-ハロゲノチオフェンとパーフルオロオクチルヨードを作用させ1を得る。参考文献(1) J. Org. Chem. 1997, 62, 7128、(2) J. Fluorine Chem. 1985, 27, 291) 続いて、2位の位置をハロゲン化し2を得る。参考文献(J. Org. Chem. 1968, 33, 2902) 一方、3, 4-ジハロゲノチオフェンと2当量のヘキシルマグネシウムブロミドを作用させ3を得る。参考文献(Tetrahedron 1982, 38, 22, 3347) 続いて、2, 3位の位置をハロゲン化し4を得る。参考文献(1) Bull. Chem. Soc. Jpn., 1991, 64, 2566、(2) Chem. Mater. 1994, 6, 401) 2にマグネシウムまたは亜鉛を作用させメタルハライドとした後、その2当量を4と作用させ5を得る。次に4の製造と同様にハロゲン化し6を得る。参考文献(1) J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 233、(2) Chem. Mater. 1994, 6, 401) 次に1, 4-フェニレンビスボロン酸あるいはその誘導体と作用させることで本発明の π 共役化合物(IV-12)が得られる。また、6に2-チオフェンボロン酸あるいはその誘導体を作用させ7を得た後、ジハロゲン体8を経て、2, 5-チオフェンジボロン酸あるいはその誘導体を作用させることで本発明の π 共役化合物(IV-8)が得られる。また、2のメタルハライド体と1当量の4を作用させることで9を得た後、2, 5-チオフェンジボロン酸あるいはその誘導体を作用させ10を得る。次にジハロゲン体11を経て、1, 4-フェニレンビスボロン酸あるいはその誘導体を作用させることで本発明の π 共役化合物(VI-7)が得られる。ここで用いられる好ましいハロゲ

ン化剤としては沃素、臭素、N-ブロモスクシンイミド、ベンジルトリメチルアンモニウムテトラクロロアイオダイド、ベンジルトリメチルアンモニウムトリプロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムジクロロアイオダイド等が挙げられる。

【0061】

本発明の導電性有機薄膜は前記 π 共役化合物を有するものが好ましい。また、配向しているものが好ましい。配向手法としてはラビング法、温度勾配法、摩擦転写法、磁場あるいは電界印加による配向法等が挙げられる。また、本発明の導電性有機薄膜はその電気伝導度を調整する為に適当なドーパントを含有していても良い。ドーパントの種類としてアクセプター性の I_2 、 Br_2 、 Cl_2 、 ICl 、 BF_3 、 PF_5 、 H_2SO_4 、 $FeCl_3$ 、TCNQ（テトラシアノキノジメタン）、ドナー性の Li 、 K 、 Na 、 Eu 、界面活性剤であるアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等があげられる。本発明の導電性有機薄膜の形成方法は特に限定はされないが、電解重合法、キャスト法、スピンコート法、浸漬コート法、スクリーン印刷法、マイクロモールド法、マイクロコンタクト法、ロール塗布法、インクジェット法、LB法等で形成することができる。また、これらはフォトリソグラフおよびエッチング処理あるいはソフトリソグラフ、インクジェット法により所望の形状にパターンニングすることができる。

【0062】

また、本発明は前記 π 共役化合物あるいは前記導電性有機薄膜を利用した電界効果型有機トランジスタである。本発明の電界効果型有機トランジスタの構造は、プレーナー型、スタガー型または逆スタガー型の何れにおいても有効であるが、プレーナー型を一例に図5を用いて本発明の電界効果型有機トランジスタの構造を説明する。図5は本発明の電界効果型有機トランジスタの一例を示す断面模式図である。同図において、本発明の電界効果型有機トランジスタは、絶縁性基板51上にゲート電極52を配置し、その上にゲート絶縁層53を配置し、更にその上にソース電極54およびドレイン電極55を配置し、その上に有機半導体層56そして最上部に保護膜57を配置してなるものである。

【0063】

本発明で用いるゲート絶縁層は特に限定はされないが SiO_2 、 SiN 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 等の無機材料、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン等の有機材料および有機無機ハイブリッド材料を用いることができる。また、これらの材料を2層以上積層させて用いることもでき、絶縁耐圧を上げる目的で効果がある。好ましくは、低コストにつながる液相プロセスを利用できるという観点から有機化合物が好ましい。

【0064】

絶縁性基板としては特に限定されないが、例えばガラス、石英等の無機材料のほかアクリル系、ビニル系、エステル系、イミド系、ウレタン系、ジアゾ系、シンナモイル系等の感光性高分子化合物、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等の有機材料、有機無機ハイブリッド材料を用いることができる。

【0065】

さらに本発明で用いるゲート電極、ソース電極およびドレイン電極は導電体であれば特に限定はされないが、例えば Al 、 Cu 、 Ti 、 Au 、 Pt 、 Ag 、 Cr 等の金属材料、ポリシリコン、シリサイド、ITO（Indium Tin Oxide）、 SnO_2 等の無機材料も好適であるが、ハイドロブされたポリピリジン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンに代表される導電性高分子および炭素粒子、銀粒子等を分散した導電性インク等を用いることができる。特にフレキシブル電子ペーパー等に用いる場合、各電極は導電性高分子および炭素粒子、銀粒子等を分散した導電性インク等であるものが基板との熱膨張をそろえ易く好ましい。

【0066】

これら各電極、ゲート絶縁層の形成方法は特に限定はされないが有機材料の場合、電解重合法、キャスト法、スピンコート法、浸漬コート法、スクリーン印刷法、マイク

ロモールド法、マイクロコンタクト法、ロール塗布法、インクジェット法、LB法等で形成することができる。また、用いる材料により真空蒸着法、CVD法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、スパッタ法等も有効な形成方法である。

【0067】

また、これらはフォトリソグラフおよびエッチング処理により所望の形状にパターンニングすることができる。その他、ソフトリソグラフ、インクジェット法も有効なパターンニング方法である。また、必要に応じて各電極からの引出し電極や保護膜等を形成することができる。

【実施例1】

【0068】

例示化合物(IV-36)の製造

(1) 3, 4-ジブチルチオフェンの製造

3, 4-ジブプロモチオフェン(50 mmol)と[1, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル(II)(0.3 mmol)、乾燥ジエチルエーテル100 mlの混合液にブチルマグネシウムブロミド(140 mmol)を0℃下で滴下した後、6時間加熱還流した。反応終了後、水を加えジエチルエーテルで抽出した。抽出液に硫酸マグネシウムを加え乾燥後、溶媒を留去して粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー及び蒸留により精製し目的物(32 mmol)を得た。収率64%

(2) 2, 5-ジブプロモ-3, 4-ジブチルチオフェンの製造

3, 4-ジブチルチオフェン(30 mmol)と氷酢酸25 ml、ジクロロメタン10 mlの混合液に臭素(67 mmol)を室温で滴下したのち、そのまま2時間攪拌した。反応終了後、水を加えジエチルエーテルで抽出した。抽出液に硫酸マグネシウムを加え乾燥後、溶媒を留去して粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し目的物(27 mmol)を得た。収率90%

(3) 3-パーフルオロブチルチオフェンの製造

銅粉(0.16 mmol)とN, N-ジメチルフォルムアミド60 mlの混合液に3-ヨードチオフェン(50 mmol)及びパーフルオロブチルヨード(60 mmol)を加え、窒素雰囲気下、130℃で24時間攪拌した。反応終了後、ろ過して固形物を除き、3N塩酸を加えヘキサンで抽出した。抽出液をチオ硫酸ナトリウムで洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を留去した後、得られた粗生成物を蒸留により精製し目的物(31 mmol)を得た。収率62%

(4) 2-ブプロモ-4-パーフルオロブチルチオフェンの製造

3-パーフルオロブチルチオフェン(30 mmol)とN-ブプロモスクシンイミド(33 mmol)、クロロホルム25 ml、酢酸25 mlの混合液を室温で5分攪拌した。反応終了後、水を加えクロロホルムで抽出した。抽出液を10%水酸化カリウム水溶液、水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を留去した後、得られた粗生成物を蒸留により精製し目的物(26 mmol)を得た。収率87%

(5) 3', 4'-ジブチル-4, 4''-ジパーフルオロブチル-[2, 2'; 5', 2'']ターチオフェンの製造

氷浴中、乾燥ジエチルエーテルにマグネシウム1.0 gを加え、それに2-ブプロモ-4-パーフルオロブチルチオフェン(25 mmol)と乾燥ジエチルエーテル20 mlの混合液を滴下した。滴下後、乾燥ジエチルエーテルを80 ml加え1時間還流し、グリニャール試薬を得た。ドライアイス/アセトン浴中、2, 5-ジブプロモ-3, 4-ジブチルチオフェン(10 mmol)と[1, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(50 mg)、乾燥ジエチルエーテル100 mlの混合液に先に調整したグリニャール試薬をシリンジで滴下し、室温で3日間攪拌した。反応終了後、水を加えジエチルエーテルで抽出した。抽出液を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を留去した後、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し目的物(7.2 mmol)を得た。収率72%

(6) 5, 5''-ジブプロモ-3', 4'-ジブチル-4, 4''-ジパーフルオロブチ

ルー [2, 2' ; 5', 2''] ターチオフェンの製造

3', 4'-ジブチル-4, 4''-ジパーフルオロブチル [2, 2' ; 5', 2''] ターチオフェン (5 mmol) と N-ブロモスクシンイミド (12 mmol)、クロロホルム 15 ml、酢酸 15 ml の混合液を室温で 5 分攪拌した。反応終了後、水を加えクロロホルムで抽出した。抽出液を 10% 水酸化カリウム水溶液、水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を留去した後、得られた粗生成物を蒸留により精製し目的物 (4.2 mmol) を得た。収率 84%

(7) 例示化合物 (IV-36) の製造

5, 5''-ジブromo-3', 4'-ジブチル-4, 4''-ジパーフルオロブチル [2, 2' ; 5', 2''] ターチオフェン (2.0 mmol) と 2, 5-チオフェンジボロン酸 (2.0 mmol)、ベンゼン 10 ml の混合液に窒素雰囲気下、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0.04 mmol) 及び 2 N 炭酸ナトリウム水溶液 3 ml を加え、24 時間還流した。反応終了後、多量のアセトン中に注ぎ、粗生成物を得た。再沈法により精製を繰り返し、目的物である例示化合物 (IV-36) を得た。収率 45% 得られた例示化合物 (IV-36) の分子量は GPC 測定 (クロロホルム溶媒) により Mn: 23, 400、Mw: 32, 800 であった。

【実施例 2】

【0069】

例示化合物 (IV-10) の製造

(1) 3'', 4''-ジブチル-3', 4'''-ジパーフルオロブチル [2, 2' ; 5', 2'' ; 5'', 2'''' ; 5''', 2'''''] クイंकチオフェンの製造

5, 5''-ジブromo-3', 4'-ジブチル-4, 4''-ジパーフルオロブチル [2, 2' ; 5', 2''] ターチオフェン (2 mmol) と 2-チオフェンボロン酸 (4 mmol)、ベンゼン 10 ml の混合液に窒素雰囲気下、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0.04 mmol) 及び 2 N 炭酸ナトリウム水溶液 3 ml を加え、24 時間還流した。反応終了後、水を加えクロロホルムで抽出した。抽出液を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を留去した後、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し目的物 (1.6 mmol) を得た。収率 80%

(2) 5, 5''''-ジブromo-3''', 4'''-ジブチル-3', 4''''-ジパーフルオロブチル [2, 2' ; 5', 2'' ; 5'', 2'''' ; 5''', 2'''''] クイंकチオフェンの製造

3'', 4''-ジブチル-3', 4'''-ジパーフルオロブチル [2, 2' ; 5', 2'' ; 5'', 2'''' ; 5''', 2'''''] クイंकチオフェン (1.5 mmol) と N-ブロモスクシンイミド (3.5 mmol)、クロロホルム 15 ml、酢酸 15 ml の混合液を室温で 5 分攪拌した。反応終了後、水を加えクロロホルムで抽出した。抽出液を 10% 水酸化カリウム水溶液、水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を留去した後、得られた粗生成物を蒸留により精製し目的物 (1.2 mmol) を得た。収率 80%

(3) 例示化合物 (IV-10) の製造

5, 5''''-ジブromo-3''', 4'''-ジブチル-3', 4''''-ジパーフルオロブチル [2, 2' ; 5', 2'' ; 5'', 2'''' ; 5''', 2'''''] クイंकチオフェン (1.0 mmol) と 1, 4-フェニレンビスボロン酸 (1.0 mmol)、ベンゼン 8 ml の混合液に窒素雰囲気下、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0.02 mmol) 及び 2 N 炭酸ナトリウム水溶液 3 ml を加え、24 時間還流した。反応終了後、多量のアセトン中に注ぎ、粗生成物を得た。再沈法により精製を繰り返し、目的物である例示化合物 (IV-10) を得た。収率 34% 得られた例示化合物 (IV-10) の分子量は GPC 測定 (クロロホルム溶媒) により Mn: 22, 100、Mw: 33, 400 であった。

【実施例 3】

【0070】

例示化合物 (VI-14) の製造

(1) 3, 4-ジデシルチオフエンの製造

3, 4-ジブプロモチオフエン (50 mmol) と [1, 3-ビス (ジフェニルフォスフィノ) プロパン] ジクロロニッケル (II) (0.3 mmol)、乾燥ジエチルエーテル 100 ml の混合液にデシルマグネシウムブロミド (140 mmol) を 0℃ 下で滴下した後、6 時間加熱還流した。反応終了後、水を加えジエチルエーテルで抽出した。抽出液に硫酸マグネシウムを加え乾燥後、溶媒を留去して粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー及び蒸留により精製し目的物 (38 mmol) を得た。収率 76 %

(2) 2, 5-ジブプロモ-3, 4-ジデシルチオフエンの製造

3, 4-ジデシルチオフエン (30 mmol) と氷酢酸 25 ml、ジクロロメタン 10 ml の混合液に臭素 (67 mmol) を室温で滴下したのち、そのまま 2 時間攪拌した。反応終了後、水を加えジエチルエーテルで抽出した。抽出液に硫酸マグネシウムを加え乾燥後、溶媒を留去して粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し目的物 (25 mmol) を得た。収率 83 %

(3) 3-パーフルオロオクチルチオフエンの製造

銅粉 (0.16 mmol) と N, N-ジメチルフォルムアミド 60 ml の混合液に 3-ヨードチオフエン (50 mmol) 及びパーフルオロオクチルヨード (60 mmol) を加え、窒素雰囲気下、130℃ で 24 時間攪拌した。反応終了後、ろ過して固形物を除き、3 N 塩酸を加えヘキサンで抽出した。抽出液をチオ硫酸ナトリウムで洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を留去した後、得られた粗生成物を蒸留により精製し目的物 (30 mmol) を得た。収率 60 %

(4) 2-ブプロモ-4-パーフルオロオクチルチオフエンの製造

3-パーフルオロオクチルチオフエン (30 mmol) と N-ブプロモスクシンイミド (33 mmol)、クロロホルム 25 ml、酢酸 25 ml の混合液を室温で 5 分攪拌した。反応終了後、水を加えクロロホルムで抽出した。抽出液を 10 % 水酸化カリウム水溶液、水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を留去した後、得られた粗生成物を蒸留により精製し目的物 (24 mmol) を得た。収率 80 %

(5) 2-ブプロモ-3, 4-ジデシル-4'-パーフルオロオクチル-2, 2'-ビチオフエンの製造

氷浴中、乾燥ジエチルエーテルにマグネシウム 1.0 g を加え、それに 2-ブプロモ-4-パーフルオロオクチルチオフエン (10 mmol) と乾燥ジエチルエーテル 20 ml の混合液を滴下した。滴下後、乾燥ジエチルエーテルを 80 ml 加え 1 時間還流し、グリニャール試薬を得た。ドライアイス/アセトン浴中、2, 5-ジブプロモ-3, 4-ジデシルチオフエン (10 mmol) と [1, 3-ビス (ジフェニルフォスフィノ) フェロセン] ジクロロパラジウム (50 mg)、乾燥ジエチルエーテル 100 ml の混合液に先に調整したグリニャール試薬をシリンジで滴下し、室温で 3 日間攪拌した。反応終了後、水を加えジエチルエーテルで抽出した。抽出液を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を留去した後、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し目的物 (5.4 mmol) を得た。収率 54 %

(6) 3', 4', 3'', 4''-テトラデシル-4, 4'', -ジパーフルオロオクチル-[2, 2'; 5', 2''; 5'', 2'''] クインチオフエンの製造

2-ブプロモ-3, 4-ジデシル-4'-パーフルオロオクチル-2, 2'-ビチオフエン (5.0 mmol) と 2, 5-チオフエンジボロン酸 (2.5 mmol)、ベンゼン 10 ml の混合液に窒素雰囲気下、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0.08 mmol) 及び 2 N 炭酸ナトリウム水溶液 6 ml を加え、24 時間還流した。反応終了後、水を加えクロロホルムで抽出した。抽出液を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を留去した後、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し目的物 (4.1 mmol) を得た。収率 82 %

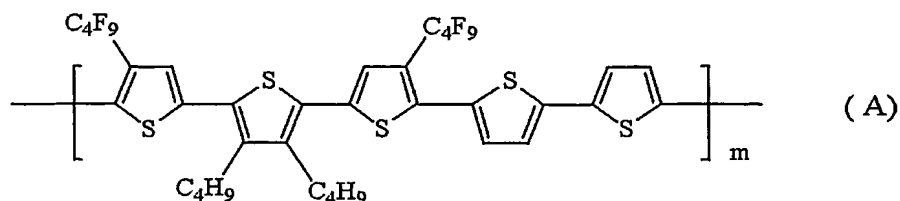
(7) 5, 5'', -ジブプロモ-3', 4', 3'', 4''-テトラデシル-4

出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 7 6 2 4

本発明の π 共役化合物である例示化合物例示化合物 (IV-36) と比較する為に下記に示す比較化合物 (A) を製造した。

【0075】

【化38】



【0076】

製造方法を以下に示す。

【0077】

5, 5'-ジブプロモ-3', 4'-ジブチル-4, 4'-ジパーフルオロブチル-[2, 2'; 5', 2'']-ターチオフエン (2 mmol) と 2, 2'-ジチオフエン-5, 5'-ジボロン酸 (2 mmol)、ベンゼン 10 ml の混合液に窒素雰囲気下、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0.04 mmol) 及び 2 N 炭酸ナトリウム水溶液 3 ml を加え、24 時間還流した。反応終了後、多量のアセトン中に注ぎ、比較化合物 (A) を得た。再沈法により精製を繰り返し、目的物である比較化合物 (A) を得た。収率 31% 得られた比較化合物 (A) の分子量は GPC 測定 (クロロホルム溶媒) により $M_n: 19,300$ 、 $M_w: 31,800$ であった。

【0078】

次に実施例 4 で使用した例示化合物 (IV-36) の代わりに比較化合物 (A) を使用する以外は実施例 4 と同様の方法で電界効果型有機トランジスタ素子を作製し、実施例 4 と同様の方法で移動度を測定した。その結果を以下に示す。

移動度 $8.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$

オンオフ比 7.4×10^3

【実施例 5】

【0079】

図 6 は本発明の実施例に用いた電界効果型有機トランジスタを示す断面模式図である。ゲート電極 61 として n 型に高ドーパされたシリコン基板、ゲート絶縁層 62 としてポリビニルフェノール、ソース電極 63 およびドレイン電極 64 として金、有機半導体層 65 として実施例 2 で製造した例示化合物 (IV-10) を用いた。以下に製造手順を示す。

【0080】

シリコン基板上にポリビニルフェノールの 2-プロパノール溶液 (0.1 g/ml) をスピコート法により塗布し、150℃で 6 時間乾燥しゲート絶縁層を形成した。その上に金 (50 nm) を真空蒸着し、チャンネル長 50 μm 、チャンネル幅 10 mm のソースドレイン両電極を作製した。その上に例示化合物 (IV-10) のクロロホルム溶液 (0.01 g/ml) をスピコート法により塗布した後、120℃で 12 時間乾燥し、有機半導体層 65 を形成した。ゲート電極、ドレイン電極、ソース電極の各電極に 0.1 mm ϕ の金線を銀ペーストで配線し、電界効果型有機トランジスタ素子を作製した。

実施例 4 と同様の方法で移動度を測定した。その結果を以下に示す。

【0081】

移動度 $8.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$

オンオフ比 5.2×10^5

また、この素子を大気中、室温で 3 ヶ月間放置した後、同様の測定を行ったが、変化率は 10% 未満であった。

【0082】

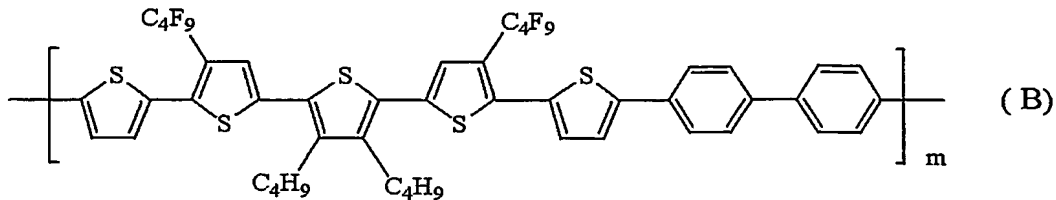
(比較例 2)

本発明の π 共役化合物である例示化合物例示化合物 (IV-10) と比較する為に下記

に示す比較化合物 (B) を製造した。

【0083】

【化39】



【0084】

製造方法を以下に示す。

【0085】

5, 5' , , , -ジプロモ-3' , , 4' , -ジブチル-3' , 4' , , -ジパーフルオロブチル- [2, 2' ; 5' , 2' , , ; 5' , , , 2' , , , ; 5' , , , 2' , , , ,] クインクチオフェン (1.0 mmol) と 4, 4' -ビフェニルビスボロン酸 (1.0 mmol) 、ベンゼン 8 ml の混合液に窒素雰囲気下、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0.02 mmol) 及び 2 N 炭酸ナトリウム水溶液 3 ml を加え、24 時間還流した。反応終了後、多量のアセトン中に注ぎ、粗生成物を得た。再沈法により精製を繰り返し、目的物である比較化合物 (B) を得た。収率 29% 得られた比較化合物 (B) の分子量は GPC 測定 (クロロホルム溶媒) により $M_n: 21,300$ 、 $M_w: 30,000$ であった。

【0086】

次に実施例 5 で使用した例示化合物 (IV-10) の代わりに比較化合物 (B) を使用する以外は実施例 5 と同様の方法で電界効果型有機トランジスタ素子を作製し、実施例 4 と同様の方法で移動度を測定した。その結果を以下に示す。

移動度 $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$

オンオフ比 3.7×10^3

【実施例 6】

【0087】

図 7 は本発明の実施例に用いた電界効果型有機トランジスタを示す断面模式図である。ゲート電極 71 として n 型に高ドーパされたシリコン基板、ゲート絶縁層 72 としてポリビニルフェノール、ソース電極 73 およびドレイン電極 74 として金、有機半導体層 75 として実施例 3 で製造した例示化合物 (VI-14) を用いた。以下に製造手順を示す。

【0088】

シリコン基板上にポリビニルフェノールの 2-プロパノール溶液 (0.1 g/ml) をスピコート法により塗布し、150℃で 6 時間乾燥しゲート絶縁層を形成した。その上に例示化合物 (VI-14) のクロロホルム溶液 (0.01 g/ml) をスピコート法により塗布した後、120℃で 12 時間乾燥し、有機半導体層 65 を形成した。その上に金 (50 nm) を真空蒸着し、チャネル長 50 μm 、チャネル幅 10 mm のソースドレイン両電極を作製した。ゲート電極、ドレイン電極、ソース電極の各電極に 0.1 mm ϕ の金線を銀ペーストで配線し、電界効果型有機トランジスタ素子を作製した。

【0089】

実施例 4 と同様の方法で移動度を測定した。その結果を以下に示す。

移動度 $1.4 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$

オンオフ比 2.4×10^6

また、この素子を大気中、室温で 3 ヶ月間放置した後、同様の測定を行ったが、変化率は 10% 未満であった。

【0090】

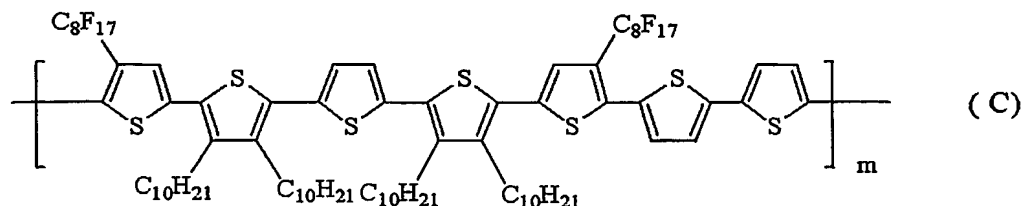
(比較例 3)

本発明の π 共役化合物である例示化合物 (VI-14) と比較する為に下記に示す比較化

化合物 (C) を製造した。

【0091】

【化40】



【0092】

製造方法を以下に示す。

【0093】

5, 5', 5'', 5'''-ジブromo-3', 4', 3'', 4'''-テトラデシル-4, 4', 3'', 4'''-ジパーフルオロオクチル-[2, 2'; 5', 2''; 5'', 2'''; 5''', 2''''; 2''', 2'''''] クインクチオフエン (0.5 mmol) と 2, 2'-ジチオフエン-5, 5'-ジボロン酸 (0.5 mmol)、ベンゼン 5 ml の混合液に窒素雰囲気下、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0.02 mmol) 及び 2 N 炭酸ナトリウム水溶液 2 ml を加え、24 時間還流した。反応終了後、多量のアセトン中に注ぎ、粗生成物を得た。再沈法により精製を繰り返し、目的物である比較化合物 (C) を得た。収率 28% 得られた比較化合物 (C) の分子量は GPC 測定 (クロロホルム溶媒) により $M_n: 35,100$ 、 $M_w: 39,100$ であった。

【0094】

次に実施例 6 で使用した例示化合物 (VI-14) の代わりに比較化合物 (C) を使用する以外は実施例 6 と同様の方法で電界効果型有機トランジスタ素子を作製し、実施例 4 と同様の方法で移動度を測定した。その結果を以下に示す。

移動度 $9.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$

オンオフ比 7.3×10^3

【実施例 7】

【0095】

図 7 は本発明の実施例に用いた電界効果型有機トランジスタを示す断面模式図である。ゲート電極 71 として n 型に高ドーパされたシリコン基板、ゲート絶縁層 72 としてポリイミド、ソース電極 73 およびドレイン電極 74 として金、有機半導体層 75 として実施例 3 で製造した例示化合物 (VI-14) を用いた。以下に製造手順を示す。

【0096】

シリコン基板上にポリアミック酸をスピンコート法で塗布した後 200℃ で焼成しポリイミド膜を形成した。その上に例示化合物 (VI-14) のクロロホルム溶液 (0.01 g/ml) をスピンコート法により塗布した後、120℃ で 12 時間乾燥し有機半導体層 65 を形成した。その表面を布で擦りラビング処理を施した。その上に金 (50 nm) を真空蒸着し、チャンネル長 50 μm 、チャンネル幅 10 mm のソースドレイン両電極を作製した。この時、電流が流れる方向とラビング方向が平行になるようにソースドレイン両電極を配置した。ゲート電極、ドレイン電極、ソース電極の各電極に 0.1 mm ϕ の金線を銀ペーストで配線し、電界効果型有機トランジスタ素子を作製した。

【0097】

実施例 4 と同様の方法で移動度を測定した。その結果を以下に示す。

移動度 $5.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$

オンオフ比 1.2×10^7

また、この素子を大気中、室温で 3 ヶ月間放置した後、同様の測定を行ったが、変化率は 10% 未満であった。

【実施例 8】

【0098】

図7は本発明の実施例に用いた電界効果型有機トランジスタを示す断面模式図である。ゲート電極71としてn型に高ドーピングされたシリコン基板、ゲート絶縁層72としてポリイミド、ソース電極73およびドレイン電極74として金、有機半導体層75として実施例3で製造した例示化合物(VI-14)を用いた。以下に製造手順を示す。

【0099】

シリコン基板上にポリアミク酸をスピンコート法で塗布した後200℃で焼成しポリイミド膜を形成した。その上に例示化合物(VI-14)のクロロホルム溶液(0.01g/ml)をスピンコート法により塗布した後、120℃で12時間乾燥し有機半導体層65を形成した。その表面を布で擦りラビング処理を施した。その上に金(50nm)を真空蒸着し、チャンネル長50μm、チャンネル幅10mmのソースドレイン両電極を作製した。この時、電流が流れる方向とラビング方向が垂直になるようにソースドレイン両電極を配置した。ゲート電極、ドレイン電極、ソース電極の各電極に0.1mmφの金線を銀ペーストで配線し、電界効果型有機トランジスタ素子を作製した。

【0100】

実施例4と同様の方法で移動度を測定した。その結果を以下に示す。

移動度 $1.1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$

オンオフ比 2.0×10^6

また、この素子を大気中、室温で3ヶ月間放置した後、同様の測定を行ったが、変化率は10%未満であった。

【0101】

以上、実施例4と比較例1及び実施例5と比較例2、実施例6と比較例3から明らかなように本発明の電界効果型有機トランジスタが高い移動度、また高いオンオフ比を有していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0102】

【図1】π共役化合物のラメラスタック構造体模式図である。

【図2】ラメラスタック構造体の欠陥部分の模式図である。

【図3】本発明の導電性有機薄膜の構造体模式図である。

【図4】aは本発明のπ共役化合物の一部を表わした模式図である。bは本発明から外れるπ共役化合物の一部を表わした模式図である。

【図5】本発明の電界効果型有機トランジスタの断面模式図である。

【図6】実施例で用いた電界効果型有機トランジスタの断面模式図である。

【図7】実施例で用いた電界効果型有機トランジスタの断面模式図である。

【符号の説明】

【0103】

21、31、41 アルキル側鎖

32、42 パーフルオロアルキル側鎖

43、44 アルキル側鎖を有するチオフェン環

45、46 パーフルオロアルキル側鎖を有するチオフェン環

51 絶縁性基板

52、61、71 ゲート電極

53、62、72 ゲート絶縁層

54、63、73 ドレイン電極

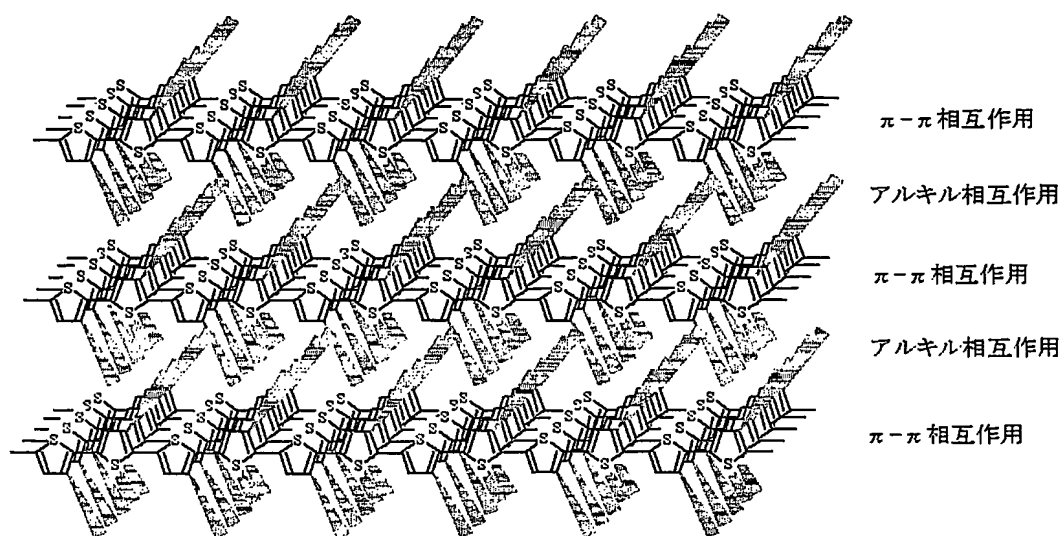
55、64、74 ソース電極

56、65、75 有機半導体層

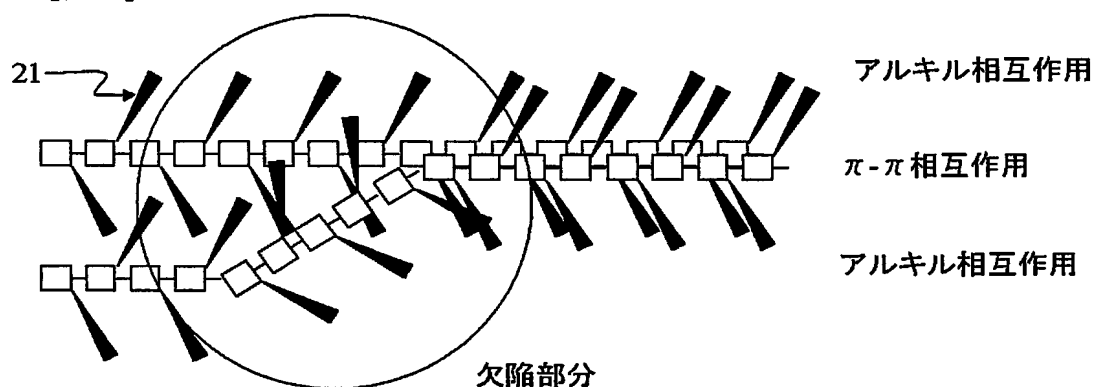
57 保護膜

【書類名】 図面

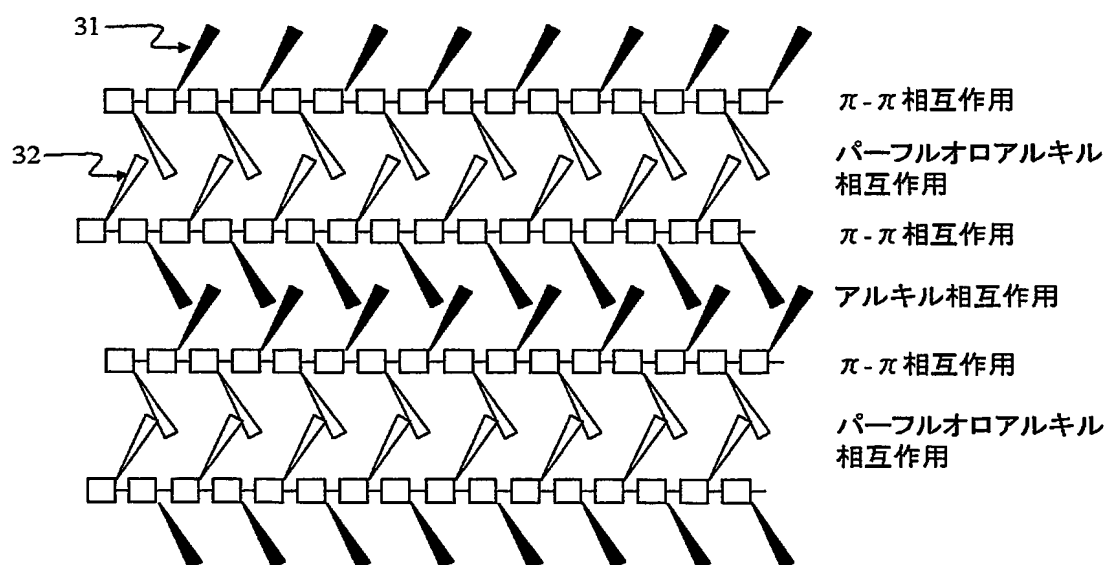
【図 1】



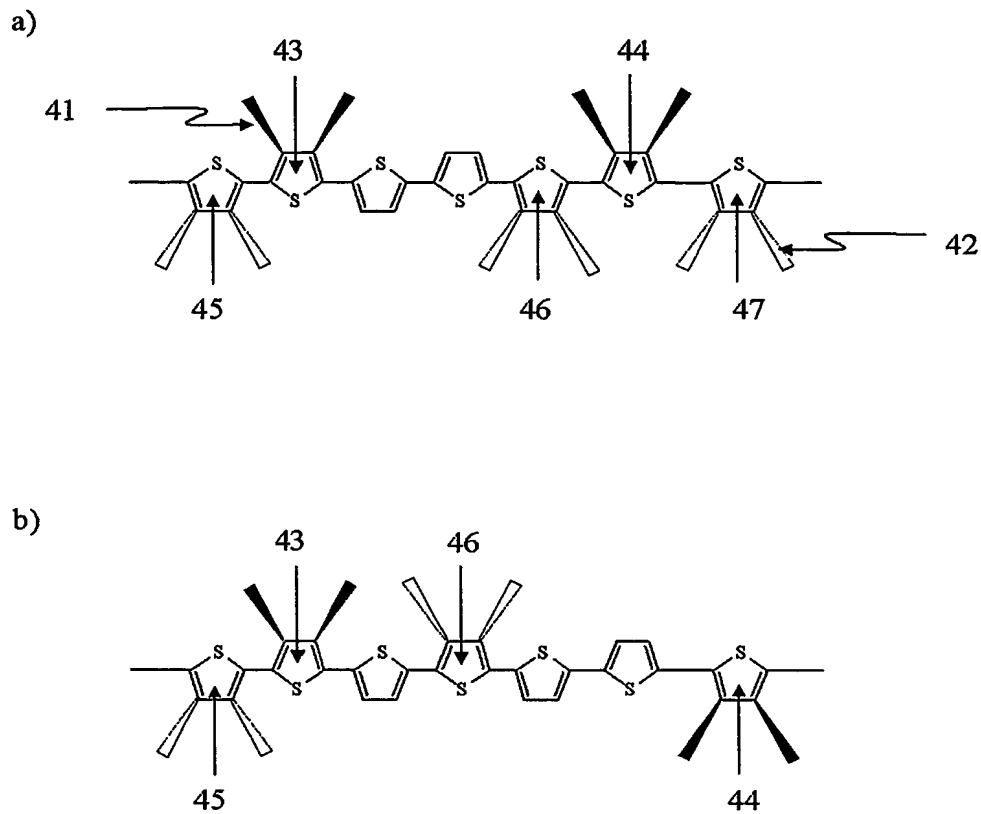
【図 2】



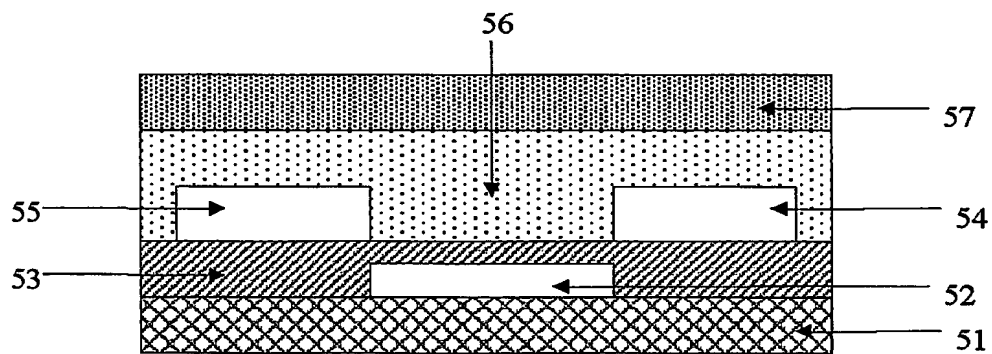
【図 3】



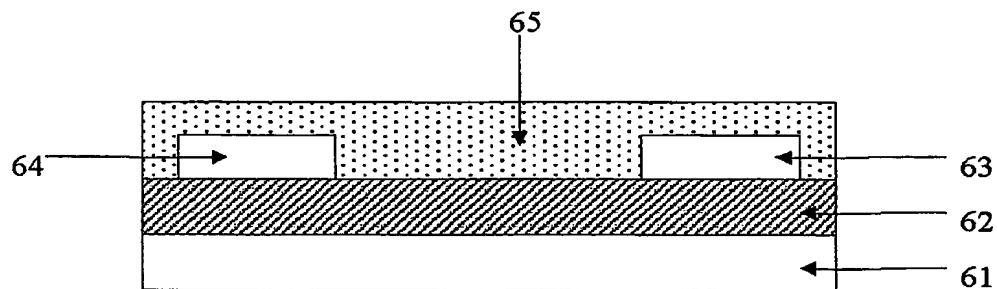
【図 4】



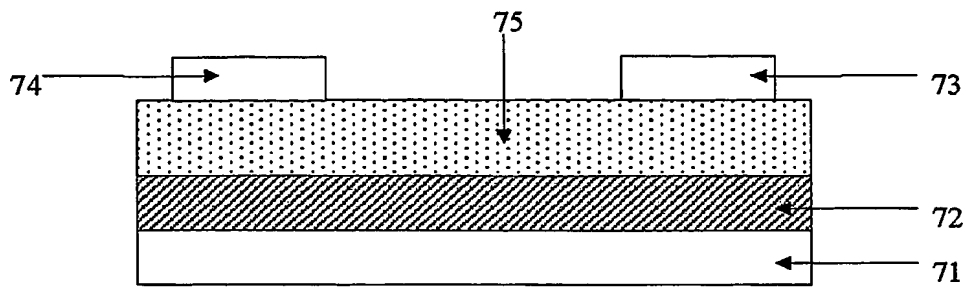
【図 5】



【図 6】



【図 7】



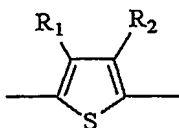
【書類名】 要約書

【要約】

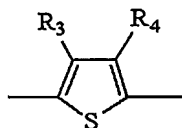
【課題】 従来の π 共役化合物のスタック構造は欠陥を生じやすく電荷輸送性が低い。

【解決手段】 少なくとも下記構造式 (I)、(II) を有する π 共役化合物であって構造式 (I) 及び (II) 表わされる環をそれぞれ2個以上有し構造式 (I) で表わされる2つの環に挟まれる環の数および構造式 (II) で表わされる2つの環に挟まれる環の数がそれぞれ奇数である π 共役化合物。

【化1】



(I)



(II)

(式中、 R_1 及び R_2 は水素または炭素原子数1から20の直鎖状、環状または分岐状のアルキル基である。該アルキル基中の1つ以上の CH_2 はO、CO、S、NHに置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。 R_3 及び R_4 は水素または炭素原子数1から20の直鎖状、環状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。該アルキル基中の1つ以上の CF_2 は CH_2 、O、CO、S、NHに置き換わっていても良い。但し、少なくとも一方は水素ではない。)

【選択図】 図3

特願 2 0 0 4 - 0 1 8 3 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001438

International filing date: 26 January 2005 (26.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-018357
Filing date: 27 January 2004 (27.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse